

MSc

2.º  
CICLO

FCUP  
2019



Implementação de métodos de controlo de  
qualidade em tintas

Hugo Filipe da Rocha Macedo Carneiro



# Implementação de métodos de controlo de qualidade em tintas

Hugo Filipe da Rocha Macedo Carneiro  
Dissertação de Mestrado apresentada à  
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto em  
Química  
2019





# Implementação de métodos de controlo de qualidade em tintas

Hugo Filipe da Rocha Macedo Carneiro

Mestrado em Química

Departamento de Química e Bioquímica  
2019

## **Orientadores**

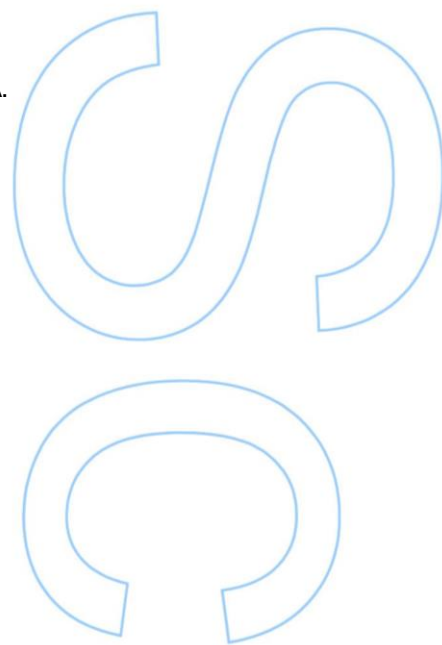
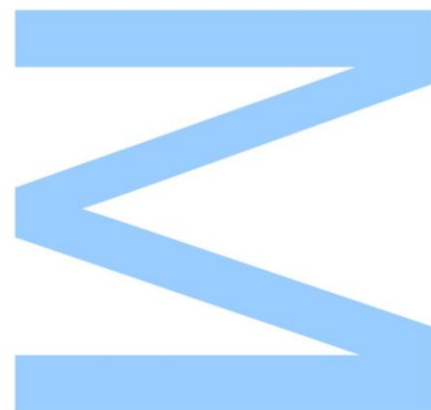
Cosme Moura

Professor Auxiliar

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Etelvina Veludo

Diretora Controle e qualidade e formação, CIN – Corporação Industrial do Norte, S.A.

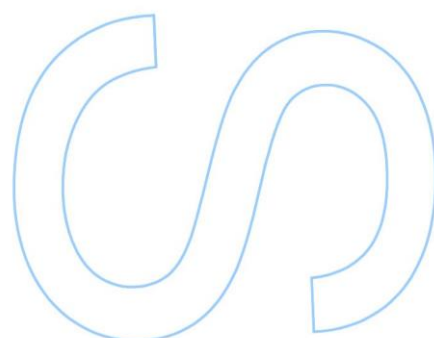
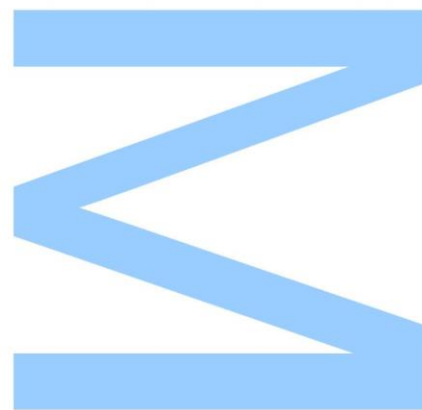




Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_





***“Dreams are for dreamers. Goals are for achievers.”***

**Arnold Schwarzenegger**



## Nota prévia

O presente relatório foi escrito ao abrigo de um acordo de confidencialidade, pelo que não serão mencionados nomes nem formulações dos produtos ensaiados, nem qualquer outro tipo de informação relevante, que de algum modo possa ser utilizada por outros para benefício próprio.

Por esta razão, as matérias-primas e os produtos acabados ensaiados, ao longo da realização deste estudo, são referidos neste relatório de forma codificada.





## Agradecimentos

Ao Eng. João Machado, pela oportunidade de desenvolver a minha tese de mestrado no centro de I&D da CIN e por todo o acompanhamento, recursos disponibilizados e críticas construtivas, permitindo um crescimento a nível pessoal e profissional.

À Dr.<sup>a</sup> Etelvina Veludo, por todo o acompanhamento, apoio, confiança e dedicação que sempre demonstrou e depositou em mim e pela exigência de conhecimentos, mantendo uma visão ampla, estando sempre ciente das minhas dificuldades.

Ao Dr. Cosme Moura por toda a ajuda e acompanhamento prestados. Sem dúvida um excelente orientador e que teve uma participação importante no desenvolvimento deste projeto.

À Eng.<sup>a</sup> Elisabete Silva por todo o apoio, dedicação e acompanhamento que demonstrou ao longo de todo o estágio e pela exigência que me impôs e guiando todo o trabalho sob supervisão da Dr.<sup>a</sup> Etelvina.

A todos os meus colegas de trabalho, pelo bom ambiente, apoio e companheirismo, em especial atenção aos meus colegas estagiários pela amizade e companheirismo.

Aos meus pais que nunca deixaram de me apoiar em todos os momentos sem exceção.

Por fim à minha namorada Daniela, pela paciência que tem comigo e sobretudo pelo apoio, incentivo e animação durante o desenvolvimento deste estágio.

## Resumo

Na União Europeia existe um considerável interesse na melhoria da qualidade do ar, dando particular atenção à redução da emissão de óxidos de enxofre e nitrogénio, amoníaco e compostos orgânicos voláteis (COV) provenientes de solventes orgânicos e diluentes presentes na formulação de tintas e vernizes. [1]

A legislação de proteção ambiental, criada para prevenir e controlar a poluição atmosférica, restringe a emissão de COV e compostos orgânicos semi-voláteis (COSV) com o intuito de assegurar a proteção da saúde humana e do ambiente envolvente, ao introduzir limites de emissão. [2]

De modo a controlar os limites emissão de COV, é necessária a utilização de um método capaz de proceder à sua identificação e quantificação, para que não excedam o limite dos teores legalmente estipulados.

Este trabalho de estágio teve como principal objetivo a aplicação da nova versão do método descrito na norma ISO CD 11890-2:2018 [3] para proceder à determinação simultânea de COV e/ou COSV, através de métodos cromatográficos, em tintas com teor de COV acima de 15% em massa. Para estas tintas, os teores de COV foram também determinados recorrendo ao método descrito na norma NP EN ISO 11890-1:2009 [4].

Este trabalho foi composto por três fases, sendo que a primeira consistiu na identificação e quantificação de COV e COSV em tintas pelo método de separação cromatográfica HS-GC-MS. A segunda fase contempla a quantificação dos mesmos compostos pelo método de separação cromatográfica GC-FID. Por fim foi realizada uma avaliação experimental de alguns parâmetros de mérito do método analítico, tais como seletividade, linearidade, limites analíticos e sensibilidade.

Palavras-chave: COV; COSV; GC-FID; HS-GC-MS; Validação de métodos analíticos

## Abstract

There is considerable interest in the European Union in improving air quality, paying particular attention to reducing the emission of sulfur and nitrogen oxides, ammonia and volatile organic compounds (VOC) from organic solvents and paint thinners. [1]

Environmental protection legislation, designed to prevent and control air pollution, restricts the emission of VOC and semi-volatile organic compounds (SVOC) to protect human health and the surrounding environment by introducing emission limits. [2]

In order to control VOC emission limits, it is necessary to use a method capable of identifying and quantifying them so that they do not exceed the limits of the legally stipulated levels.

The main objective of this internship was to apply the new version of method described in ISO CD 11890-2: 2018 [3] to perform simultaneous determination of VOC and / or SVOC by chromatographic methods in paints with VOC content above 15% by mass. For these inks, VOC contents were also determined using the method described in NP EN ISO 11890-1:2009 [4].

This work consisted of three phases, the first of which consisted in the identification and quantification of VOC and SVOC in paints by HS-GC-MS chromatographic separation method. The second phase contemplates the quantification of the same compounds by GC-FID chromatographic separation method. Finally an experimental evaluation of some merit parameters of the analytical method was performed, such as selectivity, linearity, analytical limits and sensitivity.

**Keywords:** VOC; SVOC; GC-FID; HS-GC-MS; Validation of analytical methods

# Índice

Resumo.....	VIII
Abstract.....	IX
Índice de Tabelas.....	XIII
Índice de figuras.....	XV
Lista de Abreviaturas.....	XVIII
1. Introdução.....	2
1.1. Enquadramento do tema e objetivos principais.....	2
1.2. CIN, Corporação Industrial do Norte, S.A. ....	3
1.3. Tintas.....	5
1.3.1. Extrato seco .....	6
a) Resinas, ligantes ou veículo fixo.....	6
b) Pigmentos.....	6
c) Cargas.....	7
1.3.2. Veículos voláteis.....	7
a) Solventes e diluentes.....	7
b) Aditivos.....	7
2. Compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis.....	11
2.1 Determinação do teor de COV e COSV em tintas e vernizes.....	11
2.2. Norma portuguesa NP EN ISO 11890-1:2009: Método da diferença .....	13
2.3. Norma ISO CD 11890-2:2018: Método por cromatografia em fase gasosa...	14
3. Técnicas experimentais .....	19
3.1. Cromatografia gasosa.....	19
3.1.1. Gás de arrasto.....	20
3.1.2. Injetor .....	21
3.1.3. Colunas cromatográficas .....	22
3.1.4. Detetores.....	24
3.1.5. <i>Headspace</i> .....	27

4.	Validação de métodos analíticos .....	32
4.1.	Seletividade .....	32
4.2.	Intervalo de trabalho .....	33
4.2.1.	Homogeneidade de variâncias.....	34
4.2.2.	Linearidade.....	35
4.2.3.	Limites analíticos .....	36
4.2.3.1.	Limite de deteção .....	36
4.2.3.2.	Limite de quantificação .....	37
4.2.4.	Sensibilidade .....	37
4.2.5.	Precisão.....	38
4.2.5.1.	Repetibilidade.....	38
4.2.5.2.	Precisão intermédia .....	39
4.2.5.3.	Reprodutibilidade.....	40
4.2.6.	Exatidão.....	40
5.	Desenvolvimento Experimental.....	43
5.1.	Reagentes .....	43
5.2.	Amostras .....	43
5.3.	Material e instrumentação.....	43
5.3.1.	Material.....	44
5.3.2.	Instrumentação .....	45
5.4.	Condições operacionais dos cromatógrafos gasosos .....	47
5.4.1.	GC-FID .....	47
5.4.2.	HS-GC-MS .....	47
5.5.	Procedimento experimental .....	50
5.5.1.	Amostragem .....	50
5.5.2.	Preparação das soluções amostra.....	50
5.5.3.	Preparação das soluções padrão .....	51
6.	Registo e discussão de resultados.....	54
6.1	Determinação dos Fatores de Resposta.....	54

6.2. Determinação quantitativa de COV e COSV em tintas com teor de COV inferior a 15% .....	59
6.3. Determinação quantitativa de COV e COSV em tintas com teor de COV superior a 15% .....	62
6.4. Avaliação de alguns parâmetros de mérito .....	65
6.4.1. Método de separação GC-FID .....	66
6.4.1.1. Seletividade .....	66
6.4.1.2. Linearidade .....	66
6.4.1.3. Limites analíticos .....	68
6.4.1.4. Sensibilidade .....	69
6.4.2. Método de separação HS-GC-MS .....	71
6.4.2.1. Seletividade .....	71
6.4.2.2. Linearidade .....	71
6.4.2.3. Limites analíticos .....	73
6.4.2.4. Sensibilidade .....	73
7. Considerações finais .....	76
Referências Bibliográficas .....	78
Anexos .....	82

## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Técnicas de caracterização e controlo de qualidade de produtos e matérias-primas utilizadas no laboratório analítico do Centro de I&D.....	5
Tabela 2 – Aditivos utilizados na indústria de fabrico de tintas e vernizes.....	8
Tabela 3 – Teor máximo admissível de COV para as diferentes subcategorias de tintas decorativas e vernizes nos termos do Anexo III da Diretiva 2004/42/CE (adaptado de [2]).....	12
Tabela 4 – Gases de arrasto e gases auxiliares de deteção (adaptada de [14]) ..	21
Tabela 5 - Efeitos do diâmetro interno na eficiência de separação e capacidade de carga (adaptado de [17]).....	24
Tabela 6 – Efeito dos comprimentos de colunas capilares recomendados na pressão de entrada, eficiência de separação, tempo de retenção de um pico cromatográfico e resolução (adaptado de [17]) .....	24
Tabela 7 – Programa de temperatura utilizado no GC-FID para a separação e determinação de COV e COSV.....	47
Tabela 8 - Programa de pressão na cabeça da coluna utilizado do método de separação e determinação de COV e COSV. ....	48
Tabela 9 - Programa de temperatura utilizado no HS-GC-MS para a separação e determinação de COV e COSV.....	48
Tabela 10 - Condições operacionais do amostrador <i>headspace</i> . ....	49
Tabela 11 – Condições operacionais do espectrómetro de massa. ....	49
Tabela 12 – Método de separação GC-FID. Dados referentes ao traçado da reta de calibração do COV S1 com a presença de padrão interno. ....	55
Tabela 13 – Método de separação GC-FID. Dados referentes ao traçado da reta de calibração do COSV S2 com a presença de padrão interno.....	55



Tabela 14 – Método de separação HS-GC-MS. Dados referentes ao traçado da reta de calibração do COV S1 com a presença de padrão interno. ....	55
Tabela 15 – Método de separação HS-GC-MS: Dados referentes ao traçado da reta de calibração do COSV S2 com a presença de padrão interno. ....	56
Tabela 16 – Fatores de resposta dos componentes S1 e S2 para os métodos de separação GC-FID e HS-GC-MS. ....	59
Tabela 17 – Teores de COV e COSV esperados e experimentais das tintas Q1, Q2 e Q3 ensaiadas pelo método de separação HS-GC-MS. ....	64
Tabela 18 – Método da diferença. Teores experimentais de COV e de matéria-não volátil das tintas Q1, Q2 e Q3 ensaiadas pela norma NP EN ISO 11890-1 (método da diferença). ....	64
Tabela 19 – Teores experimentais de COV e COSV para 12 ensaios independentes da tinta Q1, realizados pelo método de separação GC-FID. ....	65
Tabela 20 – Parâmetros de caracterização da separação dos componentes S1 e S2 pelo método GC-FID. ....	66
Tabela 21 – Parâmetros de avaliação da linearidade das curvas de calibração pelo método de Mendel. ....	68
Tabela 22 – Limites de deteção e de quantificação de S1 e S2 referentes ao método de separação GC-FID. ....	69
Tabela 23 – Sensibilidade do método de separação GC-FID para a quantificação do componente S2. ....	70
Tabela 24 - Parâmetros de avaliação da linearidade das curvas de calibração pelo método de Mendel. ....	72
Tabela 25 - Limites de deteção e de quantificação de S1 para o método de separação HS-GC-MS. ....	73
Tabela 26 – Valores do desvio padrão e da sensibilidade do método de quantificação do componente S1 para o método de separação HS-GC-MS. ....	74

# Índice de figuras

Fig. 1 - Esquema representativo dos principais constituintes de uma tinta (adaptado de [11]).....	6
Fig. 2 – Exemplo ilustrativo da composição de um cromatógrafo gasoso com detetor FID (adaptado de [14])).....	20
Fig. 3 – Representação esquemática de um injetor <i>Split/Splitless</i> . (Adaptado de [16]) .....	22
Fig. 4 Esquema de um FID. (adaptado de [18]).....	25
Fig. 5 – Componentes principais de um detetor de massa. ....	26
Fig. 6 - Constituição e funcionamento esquemático de um analisador de massa do tipo quadrupolo. (adaptado de [21]) .....	27
Fig. 7 - Amostragem por headspace estático. A) Equilíbrio térmico. B) Transferência de uma pequena fração da fase de vapor para o injetor cromatográfico. (adaptado de [22]). ....	28
Fig. 8 – Amostragem por <i>headspace</i> estático e injeção cromatográfica com recurso a uma linha de transferência. (adaptado de [23]). ....	29
Fig. 9 – Seringa de precisão de 1 µL da marca SGE .....	44
Fig. 10 – <i>Vial</i> contendo THF da CIN.....	45
Fig. 11 – Cromatógrafo com detetor de ionização de chama utilizado na FCUP. .	46
Fig. 12 – Cromatógrafo gasoso acoplado a um detetor de massa/carga e a um amostrador <i>headspace</i> disponível no centro de I&D da CIN .....	46
Fig. 13 - Cromatograma típico de uma solução padrão do componente S1 30,05 %m/m ensaiada pelo método de separação GC-FID. ....	56
Fig. 14 - Cromatograma típico de uma solução padrão do componente S1 (29,96 %m/m) ensaiada pelo método de separação HS-GC-MS.....	57

Fig. 15 – Retas de calibração do COV S1 para os métodos de separação GC-FID e HS-GC-MS.....	57
Fig. 16 - Retas de calibração do COSV S2 para os métodos de separação GC-FID e HS-GC-MS.....	58
Fig. 17 - Retas de calibração do COV S1 para o método GC-FID (excluindo o padrão correspondente à %m/m de 19,96%.) e para o método HS-GC-MS.....	59
Fig. 18 – Cromatograma típico da tinta T1 ensaiada pelo método de separação GC-FID. ....	60
Fig. 19 – Cromatograma (modo TIC) típico da tinta T1 ensaiada pelo método de separação HS-GC-MS. ....	61
Fig. 20 – Cromatograma do solvente de extração (branco) obtido pelo método de separação GC-FID.....	62
Fig. 21 – Cromatograma típico da tinta Q1 ensaiada pelo método de separação GC-FID. ....	63
Fig. 22 – Cromatograma (modo TIC) típico da tinta Q1 ensaiada pelo método de separação HS-GC-MS. ....	63
Fig. 23 – Curva de calibração ajustada por um polinómio de grau 2 do componente S1 para o método de separação GC-FID.....	67
Fig. 24 - Curva de calibração ajustada por um polinómio de grau 2 do componente S2 para o método de separação GC-FID. ....	68
Fig. 25 - Retas de calibração dos componentes S1 e S2, na ausência de padrão interno, para o método de separação GC-FID.....	70
Fig. 26 – Curva de calibração ajustada por um polinómio de grau 2 do componente S1 para o método de separação HS-GC-MS. ....	72
Fig. 27 - Curva de calibração ajustada por um polinómio de grau 2 do componente S2 para o método de separação HS-GC-MS. ....	72
Fig. 28 – Reta de calibração do componente S1, na ausência de padrão interno, para o método de separação HS-GC-MS.....	74



## Lista de Abreviaturas

ATR-FT-IR – Espectrofotometria de infravermelhos por transformada de Fourier com refletância total atenuada;

BA – Produto de revestimento de base aquosa;

BS – Produto de revestimento de base solvente;

CD – *Committee Draft*;

CE – Conformidade Europeia;

CEN – Comité Europeu para a Padronização;

CIN – Corporação Industrial do Norte;

COV – Compostos orgânicos voláteis;

COSV – Compostos orgânicos semi-voláteis;

CV – Coeficiente de Variação;

DEA – Dietiladipato;

$DS^2$  – Diferença de variâncias;

ECD – Detecção por captura electrónica;

FCUP – Faculdade de Ciências da Universidade do Porto;

FID – Detecção por ionização de chama;

FPD – Detecção fotométrica;

FT-NIR – Espectrofotometria de infravermelho próximo por transformada de Fourier;

GC – Cromatografia Gasosa;

GC-FID – Cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama;

HS-GC-MS – Cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massa acoplada a um amostrador *headspace*;

ISO – Organização internacional para a padronização;

I&D – Investigação e Desenvolvimento;

LD – Limite de Detecção;

LQ – Limite de Quantificação;

MS – Espectrometria de massa;

NPD – Detecção por nitrogénio/fósforo;

PI – Padrão interno;

PID – Detecção por fotoionização;

TCD – Detecção por condutividade térmica;

THF – Tetrahydrofurano;

TIC – Corrente Iónica Total;

UPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência;

UV – Ultravioleta;

VT – Valor Teste.



# Capítulo 1

## Introdução



# 1. Introdução

Neste capítulo introdutório é dado a conhecer o objetivo do trabalho de estágio, a empresa acolhedora, bem como algumas noções básicas sobre tintas e vernizes e respetivos constituintes.

## 1.1. Enquadramento do tema e objetivos principais

Quer seja em tintas, vernizes ou outro tipo de revestimentos, os compostos orgânicos voláteis (COV) e semi-voláteis (COSV) estão presentes como solventes ou diluentes. [5] Durante a aplicação e consequente secagem destes revestimentos, os COV e os COSV são libertados para o ambiente, sendo facilmente notados pelos seus odores, que de uma maneira geral, são prejudiciais à saúde humana, podendo provocar dores de cabeça, tonturas [6], irritação dos olhos, garganta e nariz, ou então, sintomas mais graves que levam a doenças mais severas como é o caso do cancro e das lesões no fígado e rins, entre outras. [7] Perante as consequências referidas, e uma vez que os COV e COSV são também considerados como poluentes atmosféricos, dada a sua significativa contribuição para a formação do ozono troposférico, é de todo o interesse introduzir restrições à sua utilização em tintas e vernizes, de modo a minimizar o efeito nefasto destas substâncias na saúde humana e no ambiente em geral.

Neste sentido, o Conselho do Parlamento Europeu, estabeleceu em 1999, através da Directiva n.º 1999/13/CE, as medidas que visam reduzir os efeitos diretos e indiretos das emissões de COV para o ambiente, resultantes da aplicação de solventes orgânicos nas mais diversas atividades industriais. [8]

Mais tarde, em 2004, o Conselho Europeu viria a completar as medidas anteriores com a publicação da Directiva n.º 2004/42/CE, ao limitar o teor total de COV que pode ser utilizado em determinadas tintas e vernizes e em produtos de retoque de veículos. [2] Para além dos teores máximos admissíveis, esta diretiva faz referência ainda aos métodos analíticos que deverão ser usados na determinação de COV em tintas e vernizes, indicando expressamente os métodos ISO 11890-2 e ASTM D 2369.

Desde o início da sua implementação que a norma ISO 11890-2 tem sofrido sucessivas alterações, encontrando-se atualmente em revisão com a designação ISO

CD 11890-2:2018, que se distingue da anterior (versão 11890-2:2013) por alargar a sua aplicação à determinação de COSV e estabelecer as respetivas especificações técnicas de suporte à realização dos ensaios. A norma ISO 11890-2 passa a ser aplicada à determinação de COV e COSV em tintas e vernizes. Os limites do intervalo de utilização do método foram igualmente alargados, estando os teores em massa de COV e/ou COSV compreendidos entre 0,01 e 100%, o que traduz um aumento do intervalo de utilização do método relativamente ao que era definido pela versão anterior, que estabelecia um intervalo compreendido entre 0,1 e 15% para o teor de COV. O desaparecimento do limite superior de 15% de COV na nova versão do método 11890-2 não anula a eventual aplicação do método ISO 11890-1 quando o teor em massa de COV é superior a 15%, desde que a presença dos COSV não se verifique.

Em face das alterações introduzidas ao método 11890-2 pela versão 2018, é de todo o interesse verificar a adequação do método para a determinação simultânea dos teores de COV e COSV em amostras de tinta e de verniz. Por esta razão, o trabalho de estágio teve como principal objetivo a aplicação da ISO CD 11890-2 para proceder à determinação simultânea de COV e/ou COSV em tintas com teor de COV acima de 15% em massa.

Por indisponibilidade do cromatógrafo com deteção por ionização de chama (GC-FID) da empresa, parte do trabalho de estágio referente à determinação do teor de COV em tintas pela norma ISO CD 11890-2:2018 foi realizado no laboratório 0.21 do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (FCUP). Para além desta tarefa, foram desempenhadas outras atividades de rotina no Laboratório Analítico da CIN que não estão descritas neste relatório.

## **1.2. CIN, Corporação Industrial do Norte, S.A.**

A CIN, Corporação Industrial do Norte, S.A., criada no ano de 1917, é uma empresa que se dedica à produção e comercialização de tintas e vernizes.

É líder em Portugal desde 1992 e líder ibérico desde 1995 até aos dias de hoje, ocupando a décima oitava posição no *ranking* europeu e a quadragésima oitava no *ranking* mundial. As áreas de negócios às quais a empresa mais se dedica são a construção civil, indústria e proteção anticorrosiva. [9]

A empresa possui dez unidades de produção distribuídas por Portugal, Espanha, França, Angola e Moçambique e um total de sete centros de investigação e desenvolvimento (I&D), distribuídos por cerca 7000 m<sup>2</sup> de área de laboratórios, onde trabalham mais de 140 técnicos especializados que se dedicam ao desenvolvimento de projetos suportados por um investimento de mais de 6 milhões de euros anuais. Cada centro de I&D está organizado em 4 áreas de competência: (i) estudos de produto, (ii) estudos da cor, (iii) análise da composição de produto e (iv) estudo do comportamento e envelhecimento acelerado dos produtos.

Nos laboratórios de I&D são desenvolvidos novos produtos, aperfeiçoamento e consequente modificação de produtos já existentes, *benchmarking* e também ensaios e avaliação de matérias-primas. Para cada uma destas atividades existem laboratórios de fabrico, laboratórios de aplicação e laboratórios de teste e ensaios.

Nos laboratórios de fabrico são produzidos protótipos de tintas com o auxílio de dispersores, bem como o estudo de *scale-up* antes da produção final na fábrica.

Nos laboratórios de aplicação, como o próprio nome indica são efetuadas aplicações e secagens de modo a simular diferentes tipos de aplicação.

Nos laboratórios de teste e ensaio são identificadas e avaliadas as características físicas de uma tinta em fase líquida e as características químicas e mecânicas do revestimento seco, através do auxílio de diversas tecnologias específicas para tal.

O centro de I&D possui também laboratórios de colorimetria, análise química, ensaios de envelhecimento acelerado e de uma estação de ensaios de envelhecimento natural.

Os laboratórios de colorimetria dedicam-se sobretudo ao desenvolvimento de formulações com base em novos pigmentos, com o intuito de gerar uma base de dados destinada à formulação de cores numa tinta.

Nos laboratórios analíticos são realizados controlos de qualidade de matérias-primas e produtos acabados recorrendo a várias técnicas instrumentais de análise, nomeadamente cromatografia gasosa com deteção por espectrometria de massa (GC-MS) e/ou GC-FID e líquida de ultra eficiência (UPLC), espectrofotometria de infravermelho próximo por transformada de Fourier (FT-NIR), espectrofotometria de infravermelhos por transformada de Fourier com refletância total atenuada (ATR-FTIR) e reologia. Na tabela 1 encontram-se discriminadas as funções analíticas desempenhadas pelas diferentes técnicas instrumentais.

Tabela 1 - Técnicas de caracterização e controlo de qualidade de produtos e matérias-primas utilizadas no laboratório analítico do Centro de I&D

<b>Técnicas</b>	<b>Funções</b>
<b>ATR-FTIR</b>	Identificação de constituintes das tintas e vernizes.
<b>HS-GC-MS</b>	Identificação e quantificação de COV
<b>FT-NIR</b>	Identificação e quantificação quimiométrica de vários componentes.
<b>UPLC</b>	Quantificação de aditivos
<b>Reologia</b>	Caracterização e controlo de qualidade de produtos
<b>Permeabilidade ao CO<sub>2</sub> e ao ião Cl<sup>-</sup></b>	Ensaio para a marcação CE (tintas para proteção do betão).

Nos laboratórios de envelhecimento acelerado avalia-se o comportamento (resistência) das tintas e vernizes, num curto espaço de tempo, através da simulação da sua exposição à intempérie (sol, humidade, pluviosidade e ambiente salino). Para tal são utilizados equipamentos específicos, tais como, câmaras de nevoeiro salino, câmaras de humidade e de condensação, câmaras de exposição a diferentes tipos de radiação (UV-B, UV-A e Xenon) ou climáticas. Em simultâneo são realizados ensaios de envelhecimento natural, complementares aos ensaios anteriores, onde provetes de vários tipos de materiais são pintados e colocados numa área específica, com o intuito de serem expostos diretamente e permanentemente ao sol, chuva, entre outros. [9]

### 1.3. Tintas

De acordo com a norma ISO 4618:2014, uma tinta é um material de revestimento pigmentado que, quando aplicado a um substrato, forma uma película seca e opaca tendo propriedades protetoras, decorativas ou tecnicamente específicas. [10] É constituída por um extrato seco (pigmentos, cargas, resina e aditivos) e por um veículo volátil (solventes, aditivos e diluentes). [11]

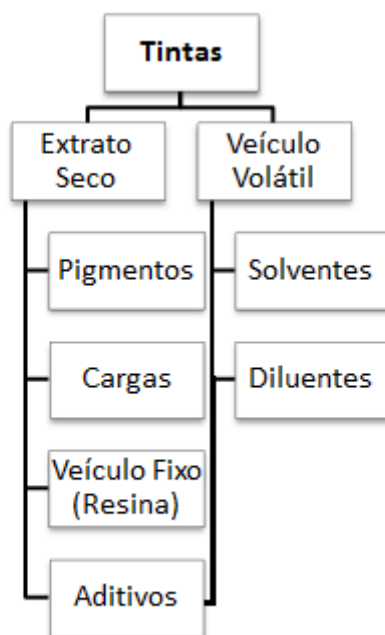


Fig. 1 - Esquema representativo dos principais constituintes de uma tinta (adaptado de [11])

### 1.3.1. Extrato seco

#### a) Resinas, ligantes ou veículo fixo

O ligante ou veículo fixo de uma tinta, tradicionalmente, é também designado por resina. É o componente mais importante de uma tinta por ser o principal responsável pela formação do revestimento sólido à superfície do substrato, alterando-lhe o aspeto decorativo e conferindo-lhe proteção química, mecânica e ambiental. [12] A escolha do ligante empregue na formulação de uma tinta depende das características químicas e mecânicas do revestimento pretendido. Como exemplos de resinas frequentemente usadas em tintas temos as acrílicas, as de acetato de polivinilo e as alquídicas, entre outras.

#### b) Pigmentos

Os pigmentos são substâncias sólidas finamente divididas, brancas ou coradas, insolúveis em água e nos solventes orgânicos, que conferem cor e opacidade.

Contribuem também de forma significativa para o aumento da consistência, durabilidade e resistência da tinta depois de aplicada. Os pigmentos são classificados como naturais ou sintéticos, sendo que estes últimos incluem os pigmentos orgânicos (ftalocianina azul e verde, quinacridona violeta e vermelha, entre outros) ou inorgânicos (dióxido de titânio, óxido de ferro e caulino calcinado, por exemplo). [12]

### **c) Cargas**

As cargas são substâncias inorgânicas que se encontram sob a forma de partículas insolúveis dispersas pela tinta e que permitem ajustar algumas das mais importantes características, como é o caso da permeabilidade da película, a resistência química, o brilho, a sedimentação, a resistência à abrasão, o comportamento anticorrosivo e a viscosidade. Para além destas características conferem ainda textura, aumento da resistência ao fogo, melhoria do isolamento acústico e/ou térmico e classificam-se como naturais ou artificiais. [12]

## **1.3.2. Veículos voláteis**

### **a) Solventes e diluentes**

Os solventes são produtos de baixo ponto de ebulição usados para dissolver o veículo fixo, controlar a estabilidade da tinta enquanto permanece sob a forma de uma suspensão líquida e, juntamente com os diluentes, proporcionar a viscosidade adequada para a aplicação das tintas. Existe uma grande variedade de solventes orgânicos habitualmente usados na formulação de tintas, em particular nas tintas de base solvente, onde os mais utilizados são os hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos) e os solventes oxigenados (álcoois, cetonas e ésteres). São voláteis e a sua maioria contribui de forma decisiva para o teor total de COVs da tinta, sendo evaporados durante o processo de secagem do revestimento. [12]

### **b) Aditivos**

Os aditivos são substâncias líquidas ou sólidas, que quando incorporados às tintas em pequenas quantidades (< 5%), conferem-lhes melhorias significativas no que

diz respeito às condições de aplicação, características da película seca e durabilidade, entre outros aspetos.

Na tabela 2 encontram-se discriminadas as funções de alguns aditivos mais utilizados na indústria de fabrico de tintas e vernizes. [12]

Tabela 2 – Aditivos utilizados na indústria de fabrico de tintas e vernizes.

Aditivos	Funções
<b>Antiespumantes</b>	Diminuir ou evitar a formação de espumas indesejáveis durante o processamento e aplicação dos produtos.
<b>Antipeles</b>	Impedir a formação de pele à superfície dos esmaltes alquídicos durante o armazenamento.
<b>Antissedimentantes</b>	Impedir a formação de sedimento (depósito) duro e não homogeneizável no fundo da embalagem.
<b>Bactericidas</b>	Prevenir o crescimento bacteriano nas tintas plásticas em fase líquida.
<b>Dispersantes</b>	Facilitar a dispersão dos pigmentos e cargas no veículo e prevenir a sua aglomeração.
<b>Fungicidas e algicidas</b>	Prevenir o crescimento de fungos e algas na película seca.
<b>Mateantes</b>	Ajustar o brilho da película de tinta ou verniz.
<b>Secantes</b>	Reduzir o tempo de secagem dos produtos alquídicos à temperatura ambiente.
<b>Surfactantes</b>	Melhorar o aspecto da película seca, actuando por meio da redução da tensão superficial. Aumentam a aderência entre demãos e a resistência ao risco.
<b>Estabilizantes de radiação UV</b>	Absorver a radiação ultravioleta da luz solar, proporcionando maior durabilidade das tintas ou vernizes de acabamento.





# **Capítulo 2**

## **Compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis**

## 2. Compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis

De acordo com a Decisão da Comissão Europeia n.º L164/47/2014, os COV são compostos orgânicos com ponto de ebulição, à pressão normal de 101,3 kPa (1 bar), inferior ou igual a 250 °C. Por conseguinte e para as mesmas condições, os COSV são compostos orgânicos com ponto de ebulição superior a 250 °C e inferior a 380°C. Em ensaios de separação por cromatografia gasosa com coluna capilar, os COV identificam-se com os compostos orgânicos que eluem até ao tetradecano ( $C_{14}H_{30}$ ) para sistemas não-polares e até ao dietiladipato ( $C_{10}H_{18}O_4$ ) para sistemas polares. Por sua vez, os COSV identificam-se com os compostos orgânicos que eluem entre o tetradecano e o docosano ( $C_{22}H_{46}$ ) para sistemas não-polares e entre o dietiladipato e o palmitato de metilo ( $C_{17}H_{34}O_2$ ) para sistemas polares. [2] Apesar de útil, o critério baseado no marcador, é suscetível de originar falsas classificações, em particular quando os tempos de retenção dos componentes e do marcador são muito próximos. Para estes casos, a classificação atribuída pelo critério do marcador deverá ser confirmada, ou eventualmente corrigida, pelo critério do ponto de ebulição. De salientar que as tintas analisadas neste trabalho de estágio são classificadas como sistemas polares, pelo que se usou o dietiladipato como marcador de separação entre COV e COSV. Neste trabalho não se usou o palmitato de metilo, o que levou a que o teor de COSV fosse quantificado a partir dos compostos orgânicos eluídos depois do dietiladipato.

### 2.1 Determinação do teor de COV e COSV em tintas e vernizes

O teor de COV e COSV em tintas e vernizes é expresso em massa destes compostos por volume de produto final (g/L), excluindo a fração que possa reagir durante o processo de secagem quando previamente conhecida. [13] O teor máximo admissível de COV encontra-se regulamentado para diferentes subcategorias de tintas e vernizes, podendo variar entre 30 e 750 g/L de acordo com as subcategorias apresentadas na tabela 3. Relativamente aos COSV, desconhece-se até ao momento quaisquer restrições para seus teores máximos.

A quantificação dos teores de COV e COSV em tintas e vernizes é descrita pela norma ISO CD 11890-2:2018, para teores de COV e/ou COSV compreendidos entre 0,01 e 100% ou pela norma NP EN ISO 11890-1:2009 para teor de COV superior a 15%.

Tabela 3 – Teor máximo admissível de COV para as diferentes subcategorias de tintas decorativas e vernizes nos termos do Anexo III da Diretiva 2004/42/CE (adaptado de [2])

Subcategorias de produtos	Tipo	Fase I (g/L) (a partir de 1-1-2007)	Fase II (g/L) (a partir de 1-1-2010)
<b>a)</b> Tintas mate para paredes e tectos interiores (brilho <25@60°)	BA	75	30
	BS	400	30
<b>b)</b> Tintas brilhantes para paredes e tectos interiores ((brilho >25@60°))	BA	150	100
	BS	400	100
<b>c)</b> Tintas para paredes exteriores de substrato mineral	BA	75	40
	BS	450	430
<b>d)</b> Tintas para remates e painéis interiores/exteriores de madeira ou metal	BA	150	130
	BS	400	300
<b>e)</b> Vernizes e lasures para remates interiores/exteriores, incluindo lasures opacas	BA	150	130
	BS	500	400
<b>f)</b> Lasures com poder de enchimento mínimo para interiores e exteriores	BA	150	130
	BS	700	700
<b>g)</b> Primários	BA	50	30
	BS	450	350
<b>h)</b> Primários fixadores	BA	50	30
	BS	750	750
<b>i)</b> Produtos de revestimento de alto desempenho monocomponente	BA	140	140
	BS	600	500
<b>j)</b> Produtos de revestimento reativos de alto desempenho bicomponente para utilizações finais específicas, nomeadamente em pisos	BA	140	140
	BS	550	500
<b>k)</b> Produtos de revestimento multicolor	BA	150	100
	BS	400	100
<b>l)</b> Produtos de revestimento de efeito decorativo	BA	300	200
	BS	500	200

BA: Base Aquosa; BS: Base Solvente

## 2.2. Norma portuguesa NP EN ISO 11890-1:2009: Método da diferença

A norma portuguesa NP EN ISO 11890-1:2009 é uma transcrição da norma europeia EN ISO 11890-1:2007, que foi elaborada pelo comité técnico CEN/TC 139 em colaboração com a sua congénere ISO/TC 35.

A presente norma é indicada para a determinação de COV em tintas e vernizes com teores de COV superiores a 15%, em massa, na ausência de diluentes reativos.

Esta norma é conhecida pelo método da diferença pelo facto do teor de COV ser calculado através da diferença entre a massa total de amostra e o somatório dos teores de matéria orgânica não volátil, de água e de compostos isentos. O teor de matéria orgânica não volátil é determinado pela norma ISO 3251, enquanto o teor de água é obtido recorrendo à norma ISO 760 (titulação de Karl-Fisher). Os compostos isentos, que são compostos orgânicos que não participam em reações fotoquímicas na atmosfera são quantificados através da norma 11890-2 (nota: estes compostos só são considerados isentos de acordo com legislação aplicável em certos países).

O cálculo do teor de COV (g/L) pela norma NP EN ISO 11890-1 é efetuado através da expressão seguinte:

$$COV_{iwe} = (100 - NV - W_w) \times \rho_s \times 10 \quad (1)$$

Onde:

- $COV_{iwe}$  representa o teor de COV calculado de acordo com a norma NP EN ISO 11890-1, expresso em gramas por litro;
- $NV$  representa o teor de matéria orgânica não volátil, expresso em percentagem;
- $W_w$  representa o teor de água, expresso em percentagem;
- $\rho_s$  representa a densidade da amostra à temperatura de 23°C, expressa em gramas por mililitro;
- 10 é o fator que assegura a conversão de gramas por mililitro para gramas por litro.

É importante referir que a norma prevê a isenção da determinação do teor de água sempre que as amostras de tinta ou verniz não contenham água nas suas formulações. Nestas condições, a expressão 1 é simplificada para:

$$COV_{iwe} = (100 - NV) \times \rho_s \times 10 \quad (2)$$

### 2.3. Norma ISO CD 11890-2:2018: Método por cromatografia em fase gasosa

A norma ISO CD 11890-2:2018, após a preparação prévia das amostras a ensaiar, prevê que os COV e COSV sejam separados por cromatografia gasosa e identificados pelo detetor MS, enquanto a quantificação deverá ser feita com o auxílio do detetor FID por aplicação do método da curva de calibração, com recurso à adição do padrão interno (dietiladipato). A aplicação da norma requer que o cromatógrafo seja detentor de vários requisitos técnicos, tais como:

- O *liner* do injetor deve ser constituído por um material inerte às tintas e vernizes, de forma a evitar adsorções ou reações com os componentes da amostra;
- O injetor deve possuir um controlador de temperatura que permita assegurar um programa de temperatura durante a fase de evaporação da amostra. Este requisito é uma consequência da norma prever dois modos de injeção distintos e designados por: injeção a quente e injeção a frio. A primeira é o modo de injeção recomendado pela norma e caracteriza-se pela temperatura do injetor permanecer constante no intervalo de utilização compreendido entre 250 e 280°C. A segunda é indicada para amostras que contenham substâncias que se decompõem termicamente. Neste caso, a injeção é efetuada a uma temperatura próxima da temperatura ambiente, sendo a amostra evaporada por ação de um programa de temperatura previamente definido e que evite a ocorrência de eventuais decomposições térmicas dos constituintes das amostras.
- O forno deve possuir um controlador de temperatura que permita assegurar que a separação cromatográfica ocorra entre 40 e 300°C, tanto em modo isotérmico como em modo de programa de temperatura, cuja taxa de variação deverá ser adequada à exigência da separação dos constituintes das amostras.

Para além dos requisitos técnicos do cromatógrafo, há que referir outros requisitos de carácter geral e associados à coluna de separação, *vials* e gases utilizados:

- A coluna de separação deverá ser do tipo capilar constituída por um suporte de sílica fundida revestida por um filme de dimetilpolisiloxano com 5% de grupo fenil ou 6% de grupo cianopropilfenil. O diâmetro interno não deverá exceder 0,32 mm e o comprimento deverá ser adequado à separação, apesar da norma referir, em alguns exemplos citados, o uso de colunas com o comprimento de 30 e 60 m.
- Os recipientes usados na manipulação da amostra (*vials*) deverão ser constituídos por um material quimicamente inerte.
- Os gases de arrasto e de alimentação do detetor deverão possuir um grau de pureza mínimo de 99,996% e 99,999%, respetivamente.

Relativamente, aos solventes de extração usados no tratamento prévio das amostras, a norma ISO CD 11890-2:2018 recomenda o uso de metanol, acetonitrilo ou tetrahidrofurano.

No que diz respeito à quantificação do teor de COV ou COSV, a norma estabelece que o respetivo cálculo é definido pela expressão seguinte:

$$Q: \sum_{i=1}^n f_i \times \rho_s \times 10 \quad (3)$$

Onde:

- $Q$  representa o teor de COV ou COSV, na amostra, expresso em gramas por litro;
- $f_i$  representa a fração mássica de um COV ou COSV, expresso em percentagem;
- $\rho_s$  representa a densidade da amostra à temperatura de 23°C, expressa em gramas por mililitro;
- 10 é o fator que assegura a conversão de gramas por mililitro para gramas por litro.

O parâmetro  $f_i$  é calculado a partir da expressão seguinte:

$$f_i = \frac{A_i \times m_{is}}{r_i \times m_s \times A_{is}} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

- $f_i$  representa a fração mássica de um COV ou COSV, expresso em percentagem;
- $r_i$  representa o fator de resposta do composto i (COV ou COSV);
- $m_{is}$  representa a massa de padrão interno presente na solução amostra, expressa em gramas;
- $m_s$  indica a massa da amostra ensaiada, expressa em gramas;
- $A_i$  representa a área do pico cromatográfico correspondente ao composto i;
- $A_{is}$  representa a área do pico cromatográfico do padrão interno, expressa nas mesmas unidade de  $A_i$ .

O fator de resposta  $r_i$  é definido através da expressão seguinte:

$$r_i = \frac{\frac{A_i}{A_{is}}}{\frac{m_i}{m_{is}}} \quad (5)$$

O procedimento experimental referente à norma ISO CD 11890-2:2018 será descrito, posteriormente, no capítulo 5.





# **Capítulo 3**

## **Técnicas experimentais**

## 3. Técnicas experimentais

Neste capítulo abordam-se os conceitos gerais da cromatografia gasosa, bem como os componentes principais de um cromatógrafo gasoso.

### 3.1. Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa é uma técnica de separação química de componentes voláteis ou semi-voláteis termicamente estáveis numa mistura gasosa ou líquida, cuja identificação e consequente quantificação é conseguida com o auxílio de um detetor que se encontra hifenizado com o cromatógrafo. Quando a amostra se encontra no estado líquido é previamente vaporizada no injetor e, logo de seguida, introduzida numa corrente de um gás inerte, como por exemplo hélio, nitrogénio e hidrogénio, denominada por fase móvel ou gás de arrasto. O gás de arrasto contendo a amostra vaporizada é dirigido para o interior de uma coluna cromatográfica que contém no seu interior a chamada fase estacionária, que, em geral, é constituída por um filme líquido pouco volátil suportado sobre um material sólido inerte. A passagem forçada da amostra volatilizada sobre a fase estacionária vai proporcionar a ocorrência de sucessivos estados de equilíbrio de partição dos diferentes solutos entre a fase estacionária e a fase móvel. Quando os solutos têm diferentes constantes de partição e a fase estacionária apresenta dimensões apropriadas, os constituintes da mistura inicial vão ser retidos pela fase estacionária por períodos de tempo distintos, o que leva à separação dos constituintes da mistura à saída da coluna. A colocação de um detetor à saída da coluna permite que se proceda ao registo do cromatograma, que é uma representação gráfica do sinal do detetor em função do tempo, desde o momento em que a amostra foi introduzida no injetor. [14]

Na figura 2 encontra-se esquematizada a constituição de um cromatógrafo gasoso com deteção por ionização de chama.

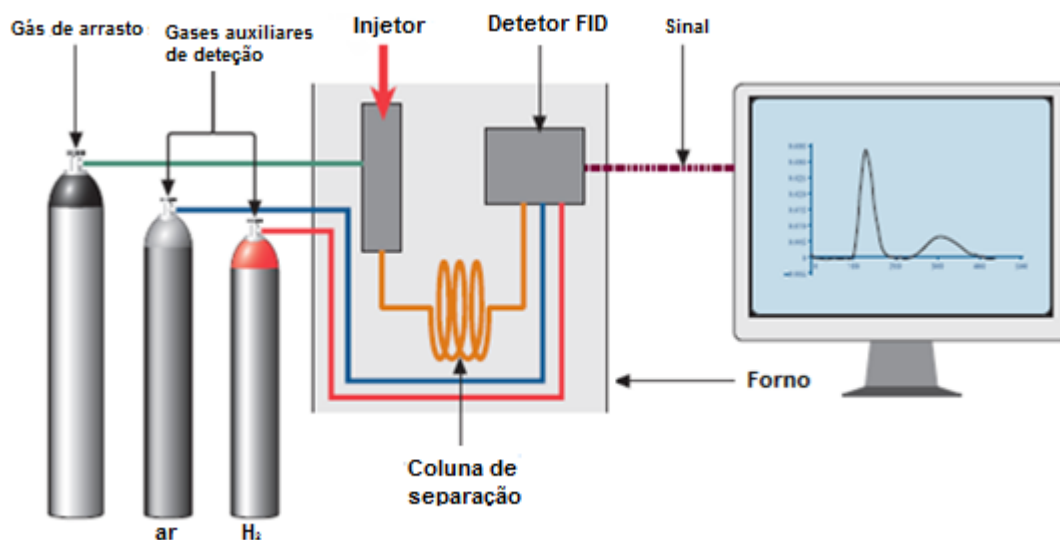


Fig. 2 – Exemplo ilustrativo da composição de um cromatógrafo gasoso com detetor FID (adaptado de [14])

### 3.1.1. Gás de arrasto

Como já foi referido, o gás de arrasto assegura o transporte dos componentes da amostra ao longo da fase estacionária. Para além de exibirem um comportamento inerte, devem ter baixa viscosidade e elevada condutividade térmica para se obter separações com elevada eficiência em ensaios realizados com colunas cromatográficas de elevado comprimento. Dos três gases possíveis para serem usados como gás de arrasto, o mais indicado é o hidrogénio por apresentar a melhor eficiência para fluxos elevados de fase móvel. Todavia, por questões de segurança química associada à manipulação do hidrogénio, este gás é habitualmente substituído pelo hélio ou pelo nitrogénio. Quando se usa o detetor FID e dado que o seu funcionamento necessita de uma corrente de hidrogénio, que é consumida totalmente por uma reação de combustão, as questões de segurança evocadas estão minimizadas, o que faz com que, nestas condições, o hidrogénio seja usado como gás de arrasto em muitas separações cromatográficas em fase gasosa. [15]

Na tabela 4 estão representados os gases utilizados em cromatografia gasosa, que podem atuar como gases de arrasto ou como gases auxiliares de deteção para diferentes tipos de detetores, tais como, ionização de chama (FID), condutividade térmica (TCD), captura electrónica (ECD), nitrogénio/fósforo (NPD), fotométrico (FPD) e fotoionização (PID).

Tabela 4 – Gases de arrasto e gases auxiliares de deteção (adaptada de [14])

Gases de arrasto/auxiliares de deteção				
Detetor	H <sub>2</sub>	He	N <sub>2</sub>	ar reconstituído
FID	■ ●	■	■	●
TCD	■	■	■	
ECD	■	■	■	
FPD	■ ●	■	■	●
NPD	●	■	■	●
PID	■	■	■	

■ Gás de arrasto; ● Gás auxiliar de deteção

### 3.1.2. Injetor

O injetor é o local onde se procede à injeção da amostra, que poderá ser efetuada através de uma seringa de precisão ou por dispositivos estáticos ou dinâmicos de amostragem, como por exemplo o amostrador *headspace*. Para garantir a volatilização de amostras líquidas, o injetor possui um controlador de temperatura que permite fixar a temperatura de volatilização da amostra no intervalo de utilização compreendido entre 40 e 450°C.

A introdução da amostra com auxílio de uma seringa deve ser efetuada de modo a não provocar o alargamento extra dos picos cromatográficos. Para isso, é necessário injetar a amostra de forma rápida, bastando para isso imprimir um breve movimento contínuo ao êmbolo da seringa. [16] Quando o injetor encontra-se ligado a uma coluna capilar, deve-se ter o cuidado de injetar volumes de amostra inferiores a 1 µL para não sobrecarregar a coluna com quantidade excessiva de amostra.

Existem dois tipos de injetor: com e sem divisor. Os injetores sem divisor não permitem fracionar a quantidade de amostra injetada fazendo com que toda a amostra seja introduzida na coluna. O detetor com divisor permite a divisão da amostra no seu interior em duas partes, onde uma delas é removida imediatamente para o exterior, sem passar pela coluna. Esta quantidade de amostra é rigorosamente controlada através da chamada razão de *Split*.

Na figura 3 encontra-se representado um esquema ilustrativo de um injetor equipado com o sistema de injeção *Split*. [16]

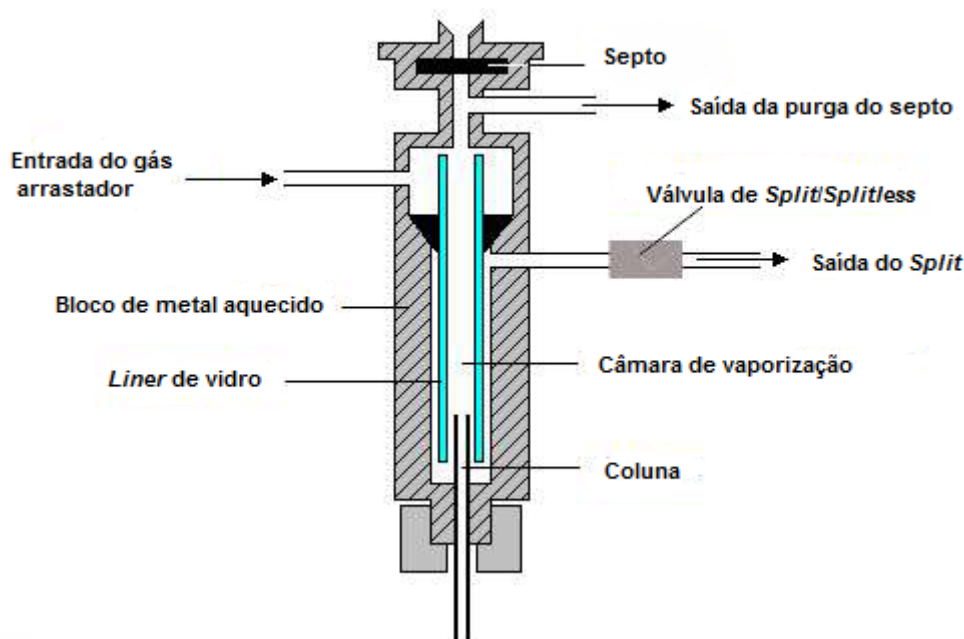


Fig. 3 – Representação esquemática de um injetor *Split/Splitless*. (Adaptado de [16])

### 3.1.3. Colunas cromatográficas

A fase estacionária encontra-se alojada na coluna cromatográfica, razão pela qual ser este o local onde ocorre todo o processo de separação. As colunas usadas em cromatografia gasosa dividem-se em dois tipos: as de enchimento e as capilares ou tubulares abertas. As colunas de enchimento são usadas atualmente em separações muito específicas, nomeadamente em amostras constituídas por misturas gasosas à temperatura ambiente, não sendo por isso usadas em ensaios de separação cromatográfica em fase gasosa de tintas e vernizes. Por esta razão, as características deste tipo de coluna não serão descritas neste relatório.

As colunas capilares ou tubulares abertas dividem-se basicamente em três grupos: coluna tubular aberta de parede recoberta (WCOT, do inglês *wall-coated open tubular*), coluna tubular aberta revestida com suporte (SCOT, do inglês *support-coated open tubular*) e coluna tubular aberta revestida por material poroso (PLOT, do inglês *porous-layer open tubular*).

As colunas tubulares abertas têm menores diâmetros, são mais longas e mais eficientes do que as colunas de enchimento. Têm menos resistência ao fluxo da fase móvel, o que permite que sejam mais longas e, conseqüentemente, tenham mais pratos teóricos. São comercializadas sob a forma helicoidal com um comprimento, em geral, entre 5 e 150 m e um diâmetro interno compreendido entre 0,1 e 0,5 mm.

Uma coluna PLOT é constituída por um filme poroso de materiais sólidos, como por exemplo os peneiros moleculares, ciclodextrinas, óxidos inorgânicos e materiais poliméricos porosos, que revestem a totalidade das paredes internas da coluna. Por esta razão, a sua fase estacionária é sólida, sendo empregue em cromatografia gás/sólido. São indicadas para a separação de solutos bastante voláteis, em particular para mistura de gases que se encontram à temperatura ambiente. As separações que exigem temperaturas de coluna abaixo de 35 °C, em colunas com fase estacionária líquida de filme espesso, podem ser obtidas a temperaturas acima de 35 °C com colunas PLOT.

As colunas SCOT são semelhantes às colunas PLOT com a diferença do material sólido servir apenas como suporte à adesão de uma camada de um material líquido que exercerá a função de fase estacionária. O sólido de suporte tem habitualmente uma espessura de 30 µm e identifica-se, em geral, com uma terra diatomácea.

As colunas WCOT são as colunas tubulares mais usadas em cromatografia gasosa. A parede interna da coluna está revestida por uma fina camada de um material líquido, que constitui a fase estacionária. A coluna WCOT mais comum é a coluna de sílica fundida revestida por um fino filme líquido de fase estacionária. A fase estacionária mais comum usada neste tipo de colunas é o polissiloxano parcialmente modificado com um ou mais grupos orgânicos, o que torna o polissiloxano um material demasiado versátil visto permitir a construção de colunas WCOT com diferentes graus de polaridade por simples alteração do grupo orgânico.

As colunas tubulares abertas de sílica mais comuns apresentam diâmetros de 0,25 e 0,32 mm. As colunas de elevada eficiência são comercializadas com diâmetros de 0,10 e 0,20 mm, mas estas colunas são de uso mais complexo por terem uma capacidade de carga muito baixa e exigirem um sistema de deteção bastante sensível e com baixo tempo de resposta.

Nas tabelas 5 e 6 estão representados os efeitos do diâmetro interno e do comprimento numa coluna capilar, respetivamente.

Tabela 5 - Efeitos do diâmetro interno na eficiência de separação e capacidade de carga (adaptado de [17])

Diâmetro Interno (mm)	Eficiência:		Capacidade de carga (ng)
	Número de pratos/comprimento da coluna	(N/m)	
0,53		1,300	1000-2000
0,32		2,300	400-500
0,25		2,925	50-100
0,20		3,650	<50
0,18		4,050	<50
0,10		7,300	<10
<b>Nota:</b> Valores teóricos para colunas com comprimento de 30 metros			

Tabela 6 – Efeito dos comprimentos de colunas capilares recomendados na pressão de entrada, eficiência de separação, tempo de retenção de um pico cromatográfico e resolução (adaptado de [17])

Comprimento da coluna (m)	Pressão de entrada (psi)	Tempo de retenção de um pico (min)	Resolução (R)	Eficiência (N)
15	5,9	8,33	0,8	43,875
30	12,0	16,68	1,2	87,750
60	24,9	33,37	1,7	175,500
<b>Nota:</b> Valores teóricos para colunas com diâmetro interno de 0,25 mm, ensaios isotérmicos a 145°C e uma velocidade de fluxo de hélio de 21 cm/s				

### 3.1.4. Detetores

Os detetores analíticos, como o próprio nome indica, têm como funções, detetar e quantificar espécies químicas nos mais diversificados tipos de amostras. Existem diferentes tipos de detetores com diferentes índices de universalidade. Os mais comumente utilizados são os detetores TCD, ECD, NPD, FPD, PID, FID e MS. [14] Os dois últimos, como referido anteriormente, foram os detetores utilizados neste trabalho de estágio e, por isso mesmo, serão abordados nas secções seguintes.

### a) Detetor FID

O detetor FID é o mais usado em separações por cromatografia gasosa. Como se pode observar através da figura 4, o gás de arrasto proveniente da coluna é dirigido para uma pequena chama de ar/hidrogénio. Depois de eluídos, os compostos orgânicos, em particular os que são constituídos maioritariamente por carbono e hidrogénio, sofrem combustão quando atingem a chama, formando, entre outras espécies, o ião  $\text{CHO}^+$ . Apesar do seu curto tempo de vida, o ião  $\text{CHO}^+$  é o principal responsável pela deteção dos compostos orgânicos ao proporcionar o aparecimento de uma corrente elétrica produzida pela mobilidade deste ião por efeito do campo elétrico criado pelo queimador e um outro eléctrodo colocado imediatamente acima da chama. Por este motivo, a deteção por ionização de chama decresce abruptamente quando os compostos orgânicos contêm heteroátomos, em particular oxigénio, enxofre, nitrogénio, fósforo e halogéneos pelo facto da produção do ião  $\text{CHO}^+$  ser pouco abundante. Podendo mesmo, em alguns casos, ser insensível, como acontece com o  $\text{CCl}_4$ . A insensibilidade do detetor é extensível a todas as substâncias cujas moléculas não contenham átomos de carbono ou a ligação C-H. Assim, o detetor FID não é sensível à presença de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , etc.

Apesar de ser um detetor destrutivo, tem a vantagem de exibir sensibilidades elevadas para hidrocarbonetos ( $10^{-13}$  g/s), uma larga faixa linear de resposta e baixo ruído

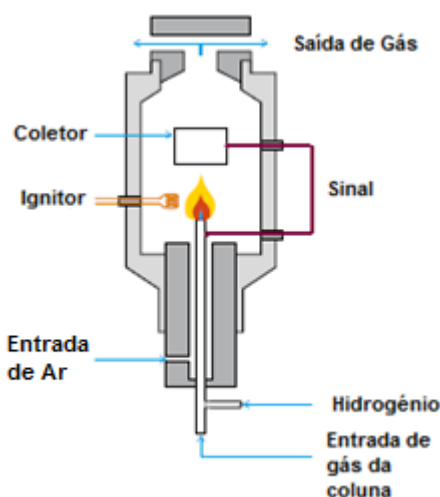


Fig. 4 Esquema de um FID. (adaptado de [18])



**b) Detetor MS**

O detetor de massa é o detetor mais usado em cromatografia gasosa por permitir, para além da quantificação, a identificação das espécies químicas através dos seus espectros de massa.

Na figura 5 encontra-se esquematizado os componentes principais de um detetor de massa.

O funcionamento do detetor MS requer um ambiente de alto vácuo (10 mPa – 0,01mPa) havendo, por isso, necessidade de interfaciar o GC e o espectrómetro de massa com um complexo sistema de bombas de vácuo para manter o ambiente a baixa pressão.

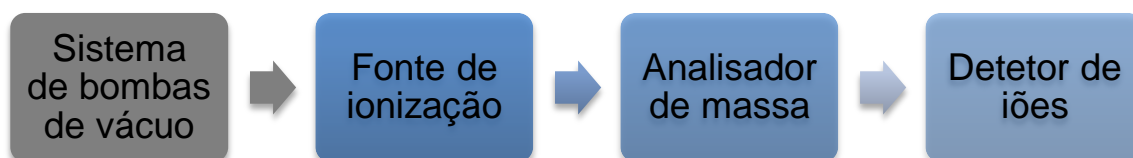


Fig. 5 – Componentes principais de um detetor de massa.

Depois de eluídos, os constituintes da amostra devidamente separados são introduzidos e ionizados na fonte de ionização, formando fragmentos iónicos específicos de cada constituinte e caracterizados pela razão massa/carga ( $m/z$ ), que são posteriormente acelerados, em vácuo, através de campos elétricos e magnéticos.

Sob o efeito do campo eletromagnético, estes fragmentos desviam-se, separam-se e identificam-se através de um analisador de massas e a sua localização no detetor é feita através da massa de cada ião que, quanto mais pesados, mais tarde irão chegar ao detetor. Os dados espectrais obtidos são atualmente gerados por cálculo computacional e executados com o auxílio de *softwares* integrados. [19] [20].

Dos diferentes tipos de analisadores de massa existentes, o mais utilizado é o quadrupolo. Como o próprio nome indica, este analisador é formado por um campo de quatro pólos (dois negativos e dois positivos) distribuídos por quatro cilindros

eletricamente condutores e paralelos entre si. As correntes elétricas geradas afetam a trajetória de deslocação centralizada dos iões entre os quatro cilindros. Através das correntes eléctricas criadas, e devido ao analisador quadrupolo, apenas iões que possuam uma determinada razão massa/carga podem percorrer a totalidade do analisador para serem detetados. Caso não possuam essa determinada razão massa/carga, esses iões são excluídos da deteção. Ao variar a intensidade elétrica a um quadropólo, conseqüentemente varia-se a amplitude da razão massa/carga transmitida tornando possível um *scanning* espectral. [20]

Na figura 6 encontra-se representado um esquema ilustrativo de um analisador de massa do tipo quadrupolo.

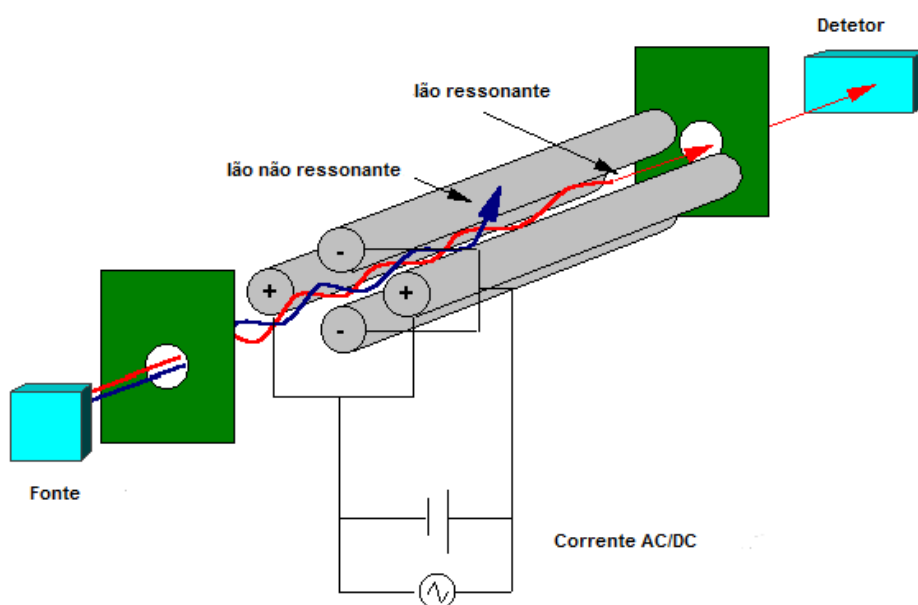


Fig. 6 - Constituição e funcionamento esquemático de um analisador de massa do tipo quadrupolo. (adaptado de [21])

### 3.1.5. Headspace

A técnica de *headspace* é uma técnica de amostragem que se baseia na extração dos componentes voláteis de uma amostra por ação do equilíbrio térmico entre a amostra e a fase de vapor. Por controlo da temperatura pode-se deslocar o equilíbrio térmico no sentido de favorecer a extração dos componentes voláteis para a fase gasosa. Este efeito é tanto mais pronunciado quanto mais volátil for o componente objeto de extração.

No seu modo estático de funcionamento, a amostragem por headspace é uma das técnicas mais importantes de preparação de amostras para cromatografia gasosa. A facilidade de preparação da amostra a ensaiar e a automação para análise de um grande número de amostras fazem com que a extração por headspace estático seja uma técnica de extração recomendada para análise de compostos voláteis em diferentes tipos de amostras.

A extração por *headspace* estático para fins de análise quantitativa não necessita da remoção completa dos componentes voláteis da amostra. Apenas uma porção que corresponde a uma pequena fração da concentração de equilíbrio na fase de vapor é suficiente para se proceder à quantificação dos analitos.

O princípio básico da extração por Headspace estático é ilustrado na figura 7, onde se salienta o equilíbrio térmico entre uma amostra líquida e a correspondente fase gasosa em vial selado. Uma vez concluído o período de termostatização da amostra, uma pequena fração da fase gasosa é introduzida no injetor cromatográfico.

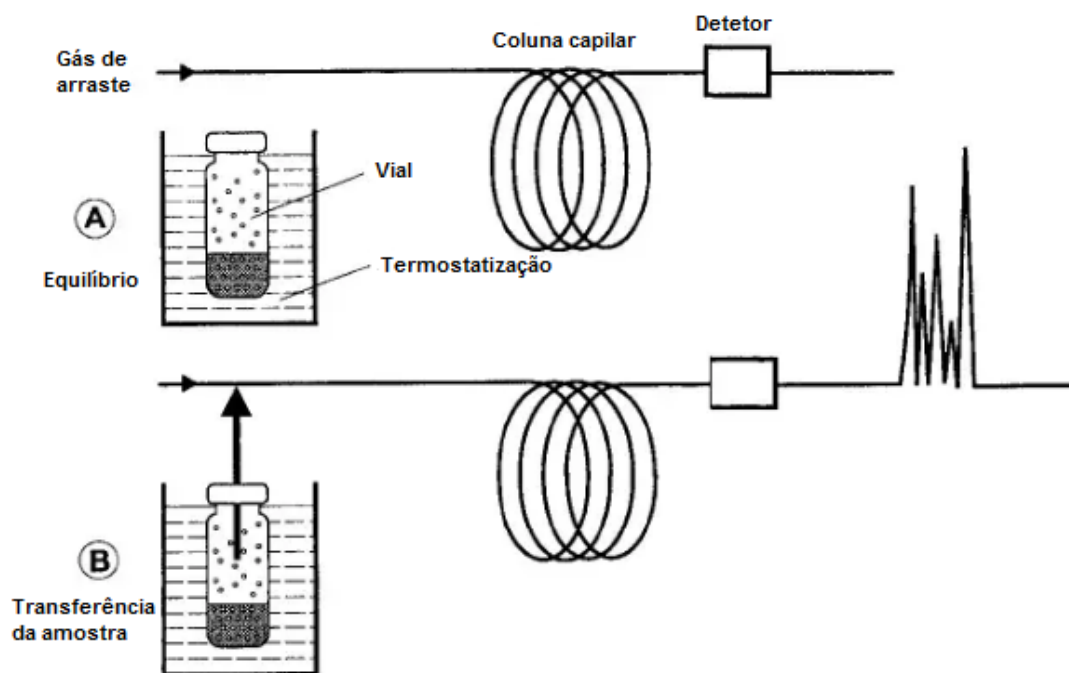


Fig. 7 - Amostragem por headspace estático. A) Equilíbrio térmico. B) Transferência de uma pequena fração da fase de vapor para o injetor cromatográfico. (adaptado de [22]).

O controlo da temperatura de extração, o período de tempo de termostatização, bem como a pressão que se forma no interior do vial durante a termostatização são

três fatores que deverão ser muito bem controlados para manter a repetibilidade dos ensaios e assegurar que o equilíbrio entre a amostra e a fase de vapor é atingido.

Quando a introdução da fração de vapor no injetor cromatográfico é assegurada por uma linha de transferência, é necessário pressurizar o vial, momentos antes da transferência ocorrer e com um gás inerte, a uma pressão superior à pressão a que se encontra a cabeça da coluna.

Na figura 8 encontram-se esquematizadas as etapas envolvidas na introdução da fração de vapor no injetor cromatográfico com recurso a uma linha de transferência. Em primeiro lugar, o vial é mantido à temperatura de extração até atingir o equilíbrio entre as duas fases. Na segunda fase, o vial é pressurizado com o gás de arrasto e por fim a válvula da linha de transferência abre-se, durante um período de tempo controlado, transferindo uma alíquota de vapor para o injetor cromatográfico. [23]

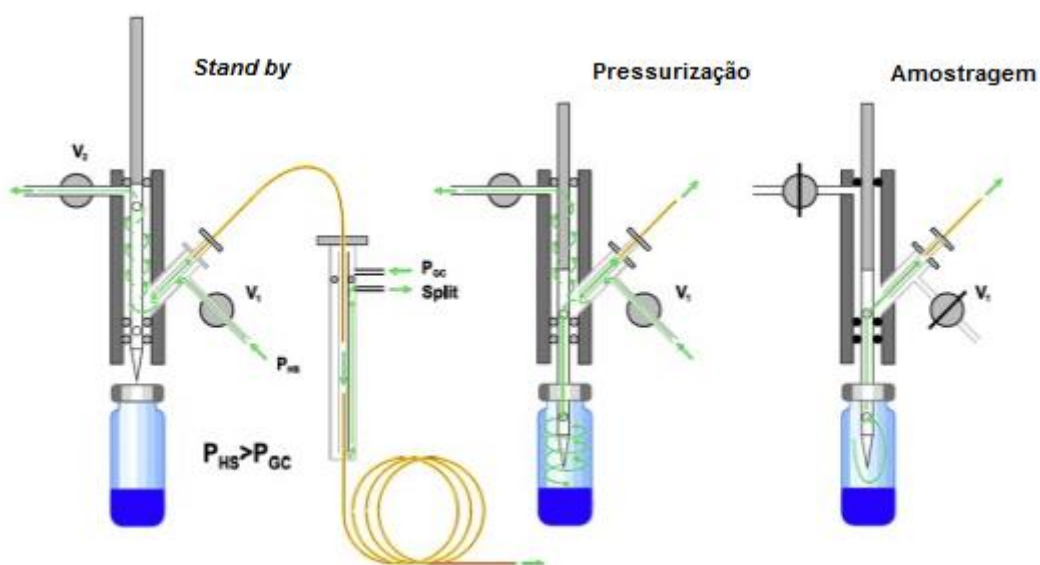


Fig. 8 – Amostragem por *headspace* estático e injeção cromatográfica com recurso a uma linha de transferência. (adaptado de [23]).



# **Capítulo 4**

## **Validação de métodos analíticos**

## 4. Validação de métodos analíticos

Este capítulo foi escrito tendo por base o guia da RELACRE intitulado “Validação de métodos internos de ensaio em análise química”. [24]

Sempre que um método analítico é implementado e antes de ser executado como método de rotina, é necessário proceder à sua validação de modo a demonstrar que os resultados obtidos são credíveis e adequados à qualidade pretendida. Assim, neste capítulo, aborda-se a validação de um método analítico quantitativo quando ponderada pelo estudo e conhecimento dos parâmetros de mérito seguintes: seletividade; intervalo de trabalho/linearidade; limites de deteção e de quantificação; sensibilidade; precisão e exatidão.

### 4.1. Seletividade

Um método analítico é considerado seletivo quando é sensível a vários analitos e consegue distinguir, para determinadas condições experimentais, o sinal analítico de um ou mais analitos relativamente ao sinal de todos os outros.

No caso da separação cromatográfica, a seletividade é um parâmetro perfeitamente descrito pelo chamado fator de seletividade ( $\alpha$ ), que se traduz na capacidade do sistema cromatográfico em promover a separação total entre dois picos adjacente [25], sendo quantificado da seguinte forma:

$$\alpha = \frac{k_2}{k_1} \quad (6)$$

Onde:

-  $k_1$  e  $k_2$  são respetivamente os fatores de retenção dos picos cromatográficos 1 (pico com menor tempo de retenção) e 2 (pico com maior tempo de retenção);

Dado que o fator de seletividade não tem em consideração a largura dos picos, a seletividade da separação cromatográfica deverá ser complementada com a avaliação da resolução. Para dois picos adjacentes, a resolução é calcula pela expressão seguinte: [26]

$$R = 2 \times \left( \frac{t_{R2} - t_{R1}}{W_1 + W_2} \right) \quad (7)$$

Onde:

-  $t_{R1}$  e  $t_{R2}$  são respetivamente os tempos de retenção dos picos cromatográficos 1 e 2;

-  $W_1$  e  $W_2$  são respetivamente as larguras dos picos cromatográficos 1 e 2, ao nível da base;

Para que dois picos adjacentes possam ser considerados totalmente resolvidos, é necessário que a resolução seja igual ou superior a 1,5. [27]

## 4.2. Intervalo de trabalho

Em métodos de separação cromatográfica hifenados com métodos de deteção, a quantificação de um analito é efetuada, em geral, com recurso a uma reta de calibração. O intervalo de trabalho é definido pelo intervalo de concentrações do analito onde se observa a linearidade da calibração e a homogeneidade da variância da variável dependente. Na construção da reta de calibração, devem ser preparados no mínimo cinco soluções padrão do analito com concentrações distribuídas igualmente por todo o intervalo de trabalho e de modo que a concentração desconhecida de analito se encontre, sempre que possível, no centro do intervalo de trabalho.

Quando se observa a homogeneidade da variância, o traçado da reta de calibração é efetuado com recurso ao critério dos mínimos quadrados, sem atribuição de pesos. Nestas condições, o declive ( $b$ ) e a ordenada na origem ( $a$ ) da reta de calibração são definidos por:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N [(x_i - \bar{x}) * (y_i - \bar{y})]}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (8)$$

$$a = \bar{y} - b * \bar{x} \quad (9)$$

Sendo que:

-  $x_i$  e  $y_i$  representam respetivamente os valores individuais das variáveis independente e dependente;

-  $\bar{x}$  e  $\bar{y}$  representam respetivamente, a média dos valores das variáveis independente e dependente;



O desvio padrão residual  $s_{y/x}$ , resultante do ajuste linear é definido por:

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + b \times x_i)]^2}{N-2}} \quad (10)$$

Por sua vez, os desvios padrão do declive  $s_b$  e ordenada na origem  $s_a$ , dependem do desvio padrão residual de acordo com as expressões:

$$s_b = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \quad (11)$$

$$s_a = s_{y/x} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2}{N \times \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \quad (12)$$

#### 4.2.1. Homogeneidade de variâncias

O teste da homogeneidade de variâncias é realizado com o auxílio das soluções padrão de analito de concentração mínima e máxima usadas no traçado da reta de calibração, que deverão ser ensaiadas em 10 réplicas independentes. A partir da totalidade dos cromatogramas registados para as soluções padrão de menor e maior concentração, calculam-se as respetivas médias da variável dependente da reta de calibração, bem como das suas variâncias, ( $s_m^2$  e  $s_M^2$ ).

Utiliza-se o Teste F para avaliar se existem diferenças significativas entre as variâncias  $s_m^2$  e  $s_M^2$ .

$$VT = \frac{s_M^2}{s_m^2} \quad (13)$$

Se nas condições de ensaio  $VT < F_{\text{tab}}$ , a diferença entre as variâncias das duas soluções ensaiadas não é significativa, para o nível de significância considerado, pelo que se observa homogeneidade de variância em todo o domínio da reta de calibração. Neste caso, o intervalo de utilização mantém-se inalterável. Quando  $VT > F_{\text{tab}}$ , a diferença entre  $s_m^2$  e  $s_M^2$  é significativa. Neste caso, o intervalo de trabalho deve ser reduzido até que a diferença de variância deixe de ser significativa.

Não é suposto que  $s_m^2$  seja superior a  $s_M^2$  por contrariar a lei de Horwitz. Por esta razão, a avaliação da homogeneidade da variância deve ser repetida sempre que se observe  $s_m^2 > s_M^2$ . Se este comportamento anómalo vier a ser confirmado pela repetição da avaliação da homogeneidade da variância confirmar, o método analítico

deverá ser reavaliado no sentido de se encontrar uma explicação para a observação daquele comportamento.

#### 4.2.2. Linearidade

A linearidade da calibração analítica pode ser avaliada por mais do que um indicador. Todavia, o teste mais usado é o de Mendel, que se baseia na comparação das variâncias residuais que resultam dos ajustes lineares de grau 1 e de grau 2 ( $s_{y/x}$  e  $s_{y2}$ ) aplicados à calibração analítica. O cálculo de  $s_{y/x}$  e  $s_{y2}$  encontra-se descrito nas partes 1 e 2 da norma ISO 8466, respetivamente.

O ganho do desvio do ponto experimental à calibração analítica quando se passa do ajuste de grau 1 para o de grau 2 ( $DS^2$ ) é dado por:

$$DS^2 = (N - 2)s_{y/x}^2 - (N - 3)s_{y2}^2 \quad (14)$$

onde N é o número de pontos usados na calibração analítica.

A decisão de aceitar o ajuste de grau 1 em detrimento do de grau 2 é tomada quando  $DS^2$  não é significativamente superior a  $s_{y2}^2$ . Este critério é quantificado pelo teste F através do cálculo do valor teste (VT):

$$VT = \frac{DS^2}{s_{y2}^2} \quad (15)$$

seguido da sua comparação, para um grau de confiança de 95%, com o valor tabelado da distribuição de Fisher e referente a um e (n-3) graus de liberdade:

- Se  $VT \leq F$ : o ajuste da calibração analítica é de grau 1;
- Se  $VT > F$ : o ajuste da calibração analítica é de grau superior a 1. Neste caso, pode-se ponderar reduzir o intervalo de utilização.

A linearidade da calibração analítica pode também ser avaliada pelo coeficiente de correlação linear, r, que é expresso por:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^N \{(x_i - \bar{x}) \times (y_i - \bar{y})\}}{\sqrt{[\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \times \{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2\}]}} \quad (16)$$

O valor do coeficiente de correlação linear pode variar desde -1 e +1 correspondendo, respetivamente, a uma correlação negativa ( $-1 \leq r < 0$ ) ou a uma correlação positiva ( $0 < r \leq 1$ ). Dependendo dos critérios do laboratório e do método analítico, o ajuste de grau 1 da calibração analítica é aceite quando o respetivo coeficiente de correlação é igual ou superior a 0,995.

### 4.2.3. Limites analíticos

Os limites analíticos são classificados, segundo a IUPAC, em limites de deteção (LD) e de quantificação (LQ) da técnica experimental e em limites de deteção e de quantificação do método analítico.

#### 4.2.3.1. Limite de deteção

O limite de deteção de um método analítico identifica-se com a concentração mínima do analito que pode ser detetada pelo método. Para esta concentração, o detetor (técnica analítica) deixa de distinguir o sinal do analito do sinal do branco para uma dada confiança estatística. De acordo com a IUPAC, o limite de deteção do detetor é dado por:

$$LD = X_0 + 3,3s_0 \quad (17)$$

Onde:

- $X_0$  é a média aritmética do sinal analítico de uma série de 20 ensaios de brancos, preparados de forma independente e analisados ao longo de vários dias, nas condições o mais próximas possível da rotina de trabalho;

- $s_0$  é o desvio padrão associado a  $X_0$ .

- 3,3 é o valor de Z de uma distribuição normal para a um nível de confiança de 99,95%.

O correspondente limite de deteção do método analítico é expresso por:

$$LD = \frac{3,3s_0}{b} \quad (18)$$

Onde:

-  $b$  é o declive da reta de calibração.

Quando há homogeneidade de variância entre o sinal do branco e os sinais analíticos usados no traçado da calibração analítica,  $s_0$  identifica-se com  $s_{y/x}$ . Nestas condições, limite de deteção do método analítico é dado por:

$$LD = \frac{3,3s_{y/x}}{b} \quad (19)$$

#### 4.2.3.2. Limite de quantificação

De acordo com a IUPAC, o limite de quantificação do detetor identifica-se com o sinal analítico, após subtração do branco, cujo coeficiente de variação é igual a 10%.

$$LQ = X_0 + 10s_0 \quad (20)$$

O correspondente limite de quantificação do método analítico é definido por:

$$LQ = \frac{[10s_0]}{b} \quad \text{ou} \quad LQ = \frac{[10s_{y/x}]}{b} \quad (21)$$

#### 4.2.4. Sensibilidade

Existem dois tipos de sensibilidade: a sensibilidade da técnica/calibração e a sensibilidade analítica/método analítico.

A sensibilidade da técnica é a taxa de variação da propriedade física medida com a concentração do analito. Se a calibração analítica for uma reta, então a sensibilidade da técnica é constante no intervalo de utilização, sendo igual ao declive da reta de calibração. No caso da calibração analítica ser uma curva, a sensibilidade varia com a concentração dentro do intervalo de utilização, sendo quantificada pelo declive da tangente para cada concentração do analito.

Por sua vez, a sensibilidade analítica é a diferença mínima de concentrações de analito que o método pode distinguir com um certo grau de confiança, sendo quantificada através da seguinte expressão:

$$\gamma = \frac{b}{s_s} \quad (22)$$

Onde:

- $b$  é o declive da reta de calibração;
- $s_s$  é o desvio padrão do sinal analítico correspondente à concentração de analito, para a qual se pretende determinar sensibilidade analítica.

### 4.2.5. Precisão

A precisão é um parâmetro de mérito que avalia a dispersão dos resultados obtidos entre ensaios independentes e repetidos, em condições bem definidas, sobre uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões de referência. É medida de três formas: repetibilidade, precisão intermédia e reprodutibilidade.

#### 4.2.5.1. Repetibilidade

A repetibilidade é uma medida do grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas, de uma mesma grandeza, efetuadas nas mesmas condições experimentais, ou seja no mesmo local, o mesmo método de medição, o mesmo analista, a mesma amostra, as mesmas condições operacionais e em intervalos de tempo curtos entre medições. A repetibilidade de um método analítico é expressa quantitativamente pelo desvio padrão ( $s_r$ ), ou qualquer outro parâmetro equivalente, de um conjunto de resultados provenientes da repetição de 10 ou mais ensaios realizados nas condições de repetibilidade

A partir da repetibilidade do método analítico é possível estabelecer o limite de repetibilidade ( $r$ ), que é um parâmetro que capacita o analista a decidir se a diferença absoluta entre os resultados de dois ensaios, realizados nas condições de repetibilidade, é, ou não, explicada pela dispersão do ensaio.

O limite de repetibilidade para dois ensaios e um grau de confiança de 95%, é expresso por:

$$r = ts \times \sqrt{2}s_r = 1,96 \times \sqrt{2}s_r = 2,8s_r \quad (23)$$

Sendo que:

- ts é o fator t-student para um grau de confiança de 95%.

#### 4.2.5.2. Precisão intermédia

A precisão intermédia refere-se à dispersão de resultados provenientes de um método analítico sujeito a variações aleatórias dentro do mesmo laboratório causadas por um ou mais fatores de influência, como, por exemplo, os analistas, os equipamentos, o período de ensaio, os reagentes e materiais de laboratório, entre outros fatores.

Para avaliar a precisão intermédia faz-se um estudo intra-laboratorial em que análises da mesma amostra ou de amostras diferentes vão ser realizadas em dias diferentes por diferentes operadores, com reagentes de diferentes origens e, eventualmente, com equipamentos diferentes.

O cálculo da precisão intermédia, sob a forma de desvio padrão, é descrito pela norma ISO 5725-3. Quando t amostras distintas são ensaiadas por n operadores, onde cada um deles procede a um único ensaio por amostra e cada amostra é ensaiada por todos os operadores num curto período de tempo, mantendo-se constante as restantes condições experimentais, o desvio padrão da precisão intermédia ( $s_{i(o)}$ ) é expresso por:

$$s_{i(o)} = \sqrt{\frac{1}{t(n-1)} \sum_{j=1}^t \sum_{k=1}^n (y_{jk} - \bar{y}_j)^2} \quad (24)$$

Sendo que:

-  $y_{jk}$  é o resultado do operador k para a amostra j;

-  $\bar{y}_j$  é a média dos resultados de todos os operadores para a amostra j.

#### **4.2.5.3. Reprodutibilidade**

Embora a reprodutibilidade não seja um componente de validação de método executado por um único laboratório, é também uma componente da precisão a ter em atenção, pois permite a verificação do desempenho do método analítico em relação aos dados de validação obtidos por meio de comparação interlaboratorial.

#### **4.2.6. Exatidão**

A exatidão representa o grau de concordância entre o resultado obtido experimentalmente e um valor aceite como referência, sendo expressa pelo desvio entre os dois valores. A avaliação da exatidão de um método analítico pode ser feita por diferentes formas, nomeadamente (i) a partir de ensaios com materiais de referência, (ii) por comparação do desempenho de métodos de ensaio, (iii) com recurso a ensaios interlaboratoriais e (iv) por ensaios de fortificação/recuperação.





# **Capítulo 5**

## **Desenvolvimento experimental**

## 5. Desenvolvimento Experimental

Neste capítulo são dados a conhecer os reagentes, as amostras, os materiais, instrumentação, a preparação de soluções e as condições operacionais referentes aos instrumentos usados na execução da norma ISO CD 11890-2:2018.

### 5.1. Reagentes

O reagente utilizado e referido na norma ISO CD 11890-2:2018 como marcador de COV e padrão interno foi o dietiladipato (DEA), 99%, fornecido pela Sigma-Aldrich. O solvente de extração utilizado e referido na mesma norma foi o Tetrahidrofurano (THF) 99,99%, fornecido pela Fisher Scientific.

Os reagentes que fazem parte das formulações das tintas, nomeadamente os solventes e diluentes, foram obtidos a partir das matérias-primas usadas na preparação das tintas. Os gases de arrasto usados nas separações por GC-MS e GC-FID foram respetivamente hélio e nitrogénio, fornecidos pelo Ar Líquido. Os gases de alimentação do detetor FID foram o hidrogénio e o ar reconstituído, fornecidos pelo Ar Líquido.

### 5.2. Amostras

Foram ensaiadas 7 amostras de tintas, das quais apenas de 4 se efetuou a quantificação do teor de COV e COSV. Das restantes efetuou-se um estudo exploratório da aplicação da norma ISO CD 11890-2:2018 com recurso ao GC-MS.

### 5.3. Material e instrumentação

Durante o trabalho experimental efetuado neste estágio foram utilizados materiais e instrumentação disponibilizados no laboratório do Centro de I&D da CIN, bem como no laboratório de instrumentação do Departamento de Química e Bioquímica da FCUP.

### 5.3.1. Material

Na execução do trabalho experimental usou-se o material seguinte:

- Micropipetas de 200, 1000 e 5000  $\mu\text{L}$
- *Vials* de vidro de 22,3 mL
- Cápsulas de alumínio para *vials* de vidro de 22,3 mL (figura 10);
- Frascos de vidro âmbar de 30 mL;
- Pipetas de Pasteur
- Seringa de precisão de 1  $\mu\text{L}$  (figura 9);
- Seringas de 5 mL;
- Filtros de seringa de 0,20  $\mu\text{m}$ ;
- Pipetas de Pasteur;
- Encapsulador;
- Septos de silicone;
- Gobelés de 100 mL;
- Pontas de micropipetas;



Fig. 9 – Seringa de precisão de 1  $\mu\text{L}$  da marca SGE

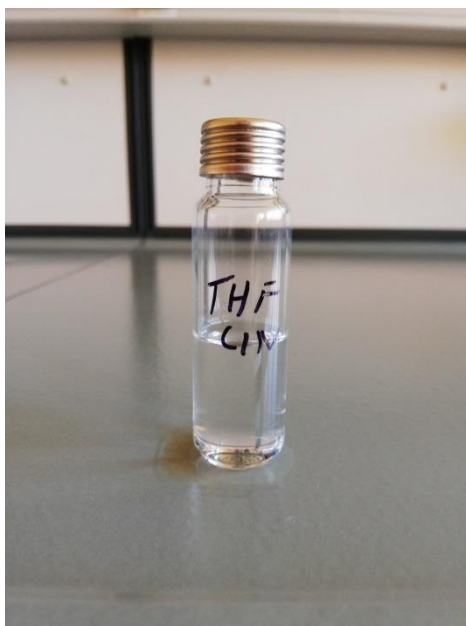


Fig. 10 – Vial contendo THF da CIN.

### 5.3.2. Instrumentação

Na execução do trabalho experimental utilizou-se a instrumentação seguinte:

- Balança analítica Mettler, A120, com precisão de  $\pm 0,1$  mg e Balança analítica com precisão de  $\pm 0,1$  mg da marca KERN, modelo ALJ.250-4 ;
- Cromatógrafo gasoso com detetor de ionização de chama (GC-FID), da marca PerkinElmer, modelo Autosystem XL. O controlo do equipamento e a aquisição de dados foram assegurados pelo *software* Totalchrom Navigator. Este cromatógrafo encontra-se equipado com uma coluna capilar, da marca SGE, com 30 m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 0,25 $\mu$ m de espessura do filme, sendo a fase estacionária constituída por (5%-fenil) 95% de dimetilpolisiloxano. Foi também utilizado um cromatógrafo gasoso, da marca PerkinElmer, modelo Clarus 680 com detetor de massa quadropolo da mesma marca, modelo Clarus 600 S. O controlo dos equipamentos e a aquisição de dados foi assegurado pelo *software* TurboMass. Este cromatógrafo encontra-se equipado com uma coluna capilar, da marca PerkinElmer, com 30 m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 0,25 $\mu$ m de espessura do filme, sendo a fase estacionária constituída por 5% de fenil e 95% de dimetilpolisiloxano e acoplado a um amostrador *headspace*, da mesma marca, modelo Turbomatrix 40;

- Dispositivo de ultrassons da marca GT Sonic;
- Agitador *Vortex* da marca NOVA Instruments.

Na figura 11 encontra-se representado o cromatógrafo com detetor FID utilizado no decorrer deste estudo.



Fig. 11 – Cromatógrafo com detetor de ionização de chama utilizado na FCUP.

Na figura 12 encontra-se representado o cromatógrafo gasoso com detetor MS do tipo quadrupolo acoplado a um amostrador *headspace*.



Fig. 12 – Cromatógrafo gasoso acoplado a um detetor de massa/carga e a um amostrador *headspace* disponível no centro de I&D da CIN

## 5.4. Condições operacionais dos cromatógrafos gasosos

### 5.4.1. GC-FID

No GC-FID foram utilizadas duas razões de *split*, uma de 1:10 e outra de 1:100, com o injetor à temperatura de 250°C, o detetor à temperatura de 270°C, a pressão na cabeça da coluna de 10 psi e um tempo de ciclo cromatográfico de 40,14 min. É necessário salientar que, perto do fim do estágio, foi testada uma razão de *split* de 1:100 de modo a contornar um problema de intensidade de sinal inerente ao padrão interno.

É imprescindível referir, que no início e no fim de cada dia de trabalho era feita uma limpeza térmica à coluna capilar com temperatura constante de 280°C, cerca de 25 minutos.

Na tabela 7 encontra-se descrito o programa de temperatura utilizado para separação cromatográfica das tintas ensaiadas.

Tabela 7 – Programa de temperatura utilizado no GC-FID para a separação e determinação de COV e COSV.

Taxa de Variação de Temperatura	Patamares de temperatura	Período de tempo nos patamares de temperatura
	35°C	6,00 min
7,0 °C/min	120 °C	2,00 min
5,0 °C/min	150 °C	0,00 min
15,0 °C/min	300 °C	4,00 min

### 5.4.2. HS-GC-MS

Para a realização dos ensaios, por HS-GC-MS, foi utilizada uma razão de *split* de 1:30 e uma temperatura do injetor de 190°C.

Na tabela 8 encontra-se representado o programa de pressão na cabeça da coluna usado nos ensaios de separação e determinação de COV e COSV.

Tabela 8 - Programa de pressão na cabeça da coluna utilizado do método de separação e determinação de COV e COSV.

<b>Taxa de variação de pressão</b>	<b>Patamares de pressão</b>	<b>Período de tempo nos patamares de pressão</b>
	1,5 psi	15,00 min
0,8 psi/min	2,5 psi	3,13 min
0,8 psi/min	5,0 psi	2,00 min
0,8 psi/min	10,0 psi	3,00 min

Na tabela 9 encontra-se descrito o programa de temperatura utilizado para a separação e determinação de COV e COSV.

Tabela 9 - Programa de temperatura utilizado no HS-GC-MS para a separação e determinação de COV e COSV

<b>Taxa de Variação de Temperatura</b>	<b>Patamares de temperatura</b>	<b>Período de tempo nos patamares de temperatura</b>
	35°C	6,00 min
7,0 °C/min	120 °C	2,00 min
5,0 °C/min	150 °C	0,00 min
15,0 °C/min	200 °C	4,00 min

Na tabela 10 encontram-se descritas as condições operacionais do *headspace* utilizadas no presente trabalho.

Tabela 10 - Condições operacionais do amostrador *headspace*.

<b>Temperatura do forno / °C</b>	170
<b>Temperatura da agulha/ °C</b>	175
<b>Temperatura da linha de transferência/ °C</b>	180
<b>Pressão na cabeça da coluna/ psi</b>	16
<b>Pressão de injeção/ psi</b>	30
<b>Tempo de injeção/ min</b>	0,02/ 0,06
<b><i>Withdrawal time</i>/ min</b>	0,2
<b>Tempo de pressurização do <i>vial</i>/ min</b>	1,0
<b>Tempo de termostatização/ min</b>	15,0
<b>Tempo do ciclo GC/ min</b>	34,5
<b>Alta pressão</b>	Ligada
<b>Ventilação do <i>Vial</i></b>	Ligada
<b>Linha de transferência</b>	Tubo capilar de sílica fundida
<b>Modo de injeção</b>	Constante

Neste estudo foi necessário utilizar um tempo de injeção de 0,06min para tintas com teor reduzido de COV de modo a melhorar a identificação e quantificação dos analitos.

Na tabela 11 encontram-se discriminadas as condições operacionais do espectrómetro de massa.

Tabela 11 – Condições operacionais do espectrómetro de massa.

<b>Temperatura de entrada/ °C</b>	200
<b>Energia de colisão/ eV</b>	70
<b>Emissão de armadilha/ °C</b>	100
<b>Repelente</b>	1,0
<b>Lente 1</b>	1,0
<b>Lente 2</b>	160,0
<b>Temperatura da fonte/ °C</b>	200
<b>Menor resolução</b>	14,2
<b>Maior resolução</b>	12,0
<b>Energia iónica/ V</b>	0,5
<b>Rampa de energia iónica</b>	2,0
<b>Multiplicador/ V</b>	350



## 5.5. Procedimento experimental

### 5.5.1. Amostragem

Todas as tintas submetidas a ensaio analítico foram fornecidas em embalagens de 1L. Dado que estas embalagens são facilmente manuseáveis, prescindiu-se de se proceder à amostragem prevista pela norma ISO CD 11890-2:2018.

### 5.5.2. Preparação das soluções amostra

Para um vial de 22,3 mL, pesou-se rigorosamente, com uma precisão de 0,1 mg, uma massa compreendida entre 1 e 3 g de tinta previamente homogeneizada por agitação mecânica ou manual. De seguida, adicionou-se uma massa rigorosamente pesada e compreendida entre 0,3 e 1 g de dietiladipato (padrão interno) puro. Por fim, adicionou-se cerca de 10 g de THF, tendo-se de imediato encapsulado o vial. Este procedimento foi efetuado em duplicado.

Com o objetivo de promover mais rapidamente a dispersão da amostra pelo solvente (THF) e consequentemente a extração dos diversos componentes da tinta, os *vials* foram submetidos a um banho de ultrassons durante um período de 20 min à temperatura ambiente. Para assegurar a repetibilidade da extração dos componentes da tinta e dado que o banho de ultrassons não dispunha de controlo de temperatura, decidiu-se levar os *vials* a uma estufa a 110°C durante cinco minutos e repetir a extração assistida por ultrassons por um novo período de 20 min.

Finalmente, a solução amostra foi deixada em repouso cerca de 1 hora, sendo de seguida decantada ou centrifugada e posteriormente filtrada com o auxílio de um filtro de 0,20 µm. Após a filtração, um volume de 0,1 µL de solução amostra é injetado no cromatógrafo GC-FID com o auxílio de uma seringa de 1,0µL.

Nos ensaios de separação por HS-GC-MS não se procedeu à preparação da solução amostra, uma vez que estes ensaios fazem uso de um amostrador de headspace que assegura a extração dos componentes da tinta para a fase de vapor por simples efeito térmico. Neste caso, o procedimento experimental consistiu na pesagem rigorosa, com uma precisão de 0,1mg, de uma massa compreendida entre 10 e 15 mg de tinta para um *vial* de 22,3 mL. De imediato, adicionou-se uma massa,

pesada rigorosamente, compreendida entre 0,5 e 4 mg de padrão interno puro, tendo-se de seguida encapsulado o vial e colocado no amostrador *headspace* para início do ensaio cromatográfico.

### 5.5.3. Preparação das soluções padrão

Com o intuito de traçar as retas de calibração dos diferentes componentes das tintas que contribuem para os teores de COV e COSV, foram preparadas rigorosamente cinco ou seis soluções padrão a partir dos respetivos componentes puros, em THF, com concentração compreendida entre 0,5 % m/m e 40 % m/m, para uma massa total de 4g, na presença de padrão interno, cuja concentração se manteve constante e igual a 10,0 % m/m.



# **Capítulo 6**

## **Registo e discussão de resultados**

## 6. Registo e discussão de resultados

Neste capítulo faz-se a apresentação e discussão dos resultados da quantificação de COV e COSV em 4 tintas ensaiadas, adiante designadas por T1 e Q1, Q2 e Q3, de acordo com os procedimentos descritos no capítulo anterior. As tintas “T” e “Q” distinguem-se pelo teor de COV esperado. Na primeira, espera-se um teor de COV inferior a 15%, enquanto na segunda espera-se um teor superior a 15%.

A falta de consistência de alguns dos resultados obtidos levou a que se procedesse à avaliação experimental de alguns parâmetros de mérito do método analítico, tais como seletividade, linearidade, limites analíticos e sensibilidade, com o objetivo de se encontrar indicadores que permitissem explicar e atenuar o grau de inconsistência dos resultados da quantificação das tintas. Os resultados deste estudo encontram-se também descritos neste capítulo.

### 6.1 Determinação dos Fatores de Resposta

Os fatores de resposta dos componentes voláteis ou semi-voláteis foram obtidos experimentalmente através do declive das retas de calibração dos respetivos componentes na presença de padrão interno.

Nas tabelas 12 a 15 encontra-se registada a razão entre as massas de cada um dos dois componentes das tintas ensaiadas, adiante designados por S1 (COV) e S2 (COSV), e a massa do padrão interno ( $mS1/mPI$  e  $mS2/mPI$ ) para várias soluções padrão usadas no traçado da reta de calibração pelos métodos de separação GC-FID e HS-GC-MS, bem como a correspondente razão entre as áreas do pico cromatográfico de cada componente e do padrão interno ( $AS1/API$  e  $AS2/API$ ).

Tabela 12 – Método de separação GC-FID. Dados referentes ao traçado da reta de calibração do COV S1 com a presença de padrão interno.

<b>Padrão</b>	<b>Concentração/ %m/m</b>	<b><math>\frac{mS1}{mPI}</math></b>	<b><math>\frac{AS1}{API}</math></b>
1	0,50	0,051	0,369
2	5,60	0,508	1,76
3	9,70	1,00	2,95
4	19,96	1,997	4,53
5	30,05	3,012	7,51
6	38,84	4,044	10,9

Tabela 13 – Método de separação GC-FID. Dados referentes ao traçado da reta de calibração do COSV S2 com a presença de padrão interno.

<b>Padrão</b>	<b>Concentração/ %m/m</b>	<b><math>\frac{mS2}{mPI}</math></b>	<b><math>\frac{AS2}{API}</math></b>
1	0,50	0,050	0,060
2	4,89	0,494	0,626
3	9,81	1,02	1,30
4	19,83	2,020	2,62
5	29,64	3,088	4,03
6	39,72	4,043	5,27

Tabela 14 – Método de separação HS-GC-MS. Dados referentes ao traçado da reta de calibração do COV S1 com a presença de padrão interno.

<b>Padrão</b>	<b>Concentração/ %m/m</b>	<b><math>\frac{mS1}{mPI}</math></b>	<b><math>\frac{AS1}{API}</math></b>
1	5,23	0,503	0,536
2	10,24	1,032	1,037
3	20,06	1,932	2,016
4	29,96	2,989	3,010
5	40,03	3,982	4,199

Tabela 15 – Método de separação HS-GC-MS: Dados referentes ao traçado da reta de calibração do COSV S2 com a presença de padrão interno.

<b>Padrão</b>	<b>Concentração/ %m/m</b>	<b><math>\frac{mS2}{mPI}</math></b>	<b><math>\frac{AS2}{API}</math></b>
<b>1</b>	5,05	0,502	0,122
<b>2</b>	9,98	1,001	0,397
<b>3</b>	20,29	2,034	1,124
<b>4</b>	30,07	3,000	1,946
<b>5</b>	40,18	3,985	2,906

Nas figuras 13 e 14 encontram-se ilustrados dois cromatogramas típicos do componente S1 para os métodos de separação cromatográficos GC-FID e HS-GC-MS, respetivamente. De notar que o componente S1 é constituído por uma mistura de várias substâncias.

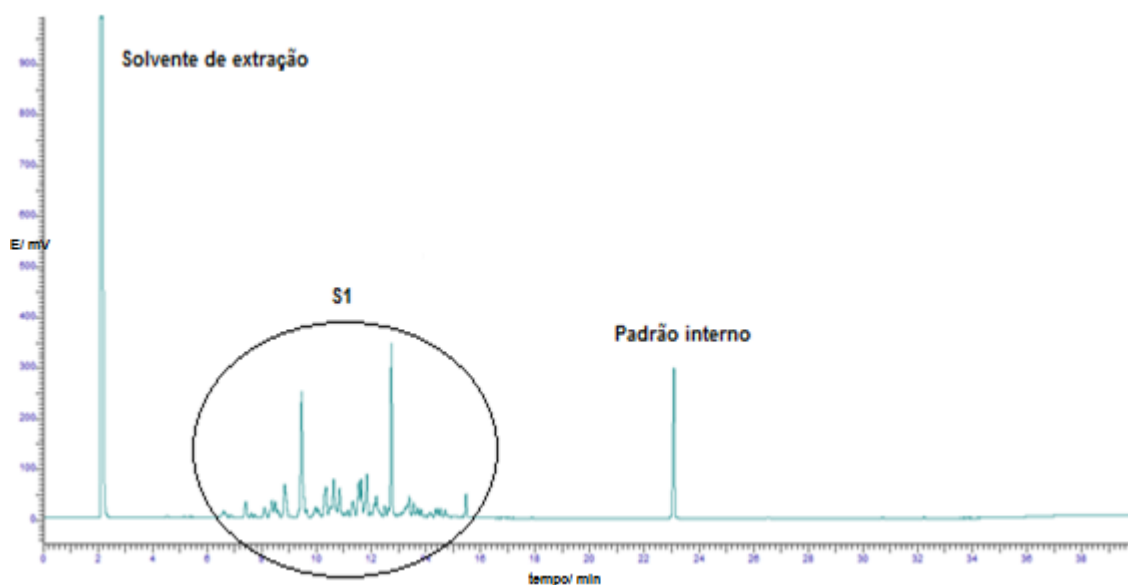


Fig. 13 - Cromatograma típico de uma solução padrão do componente S1 30,05 %m/m ensaiada pelo método de separação GC-FID.

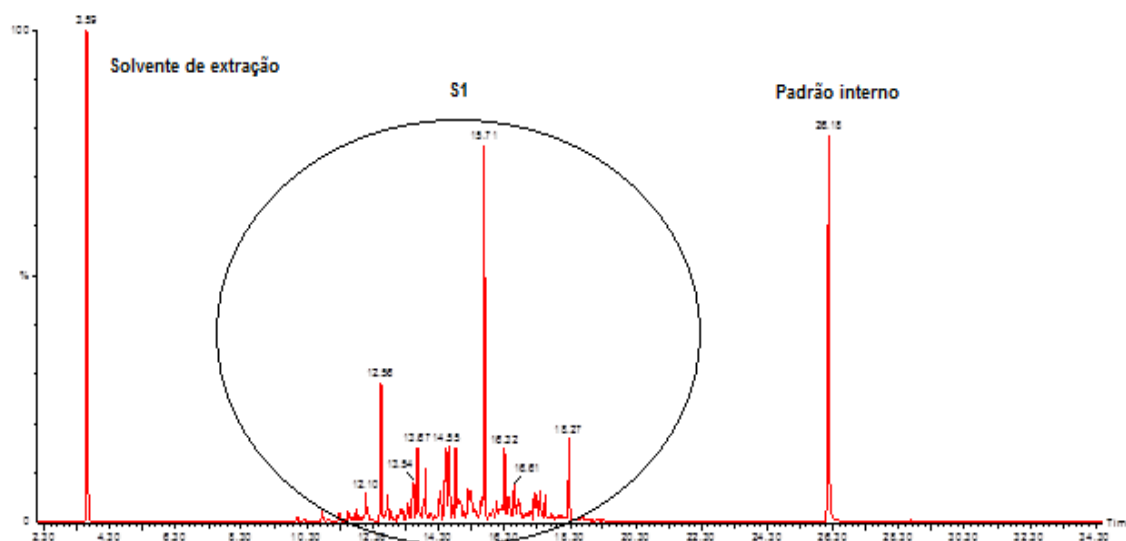


Fig. 14 - Cromatograma típico de uma solução padrão do componente S1 (29,96 %m/m) ensaiada pelo método de separação HS-GC-MS.

Nas figuras 15 e 16 encontram-se representadas as retas de calibração dos componentes S1 e S2, respetivamente, para os dois métodos de separação GC-FID e HS-GC-MS, na presença de padrão interno.

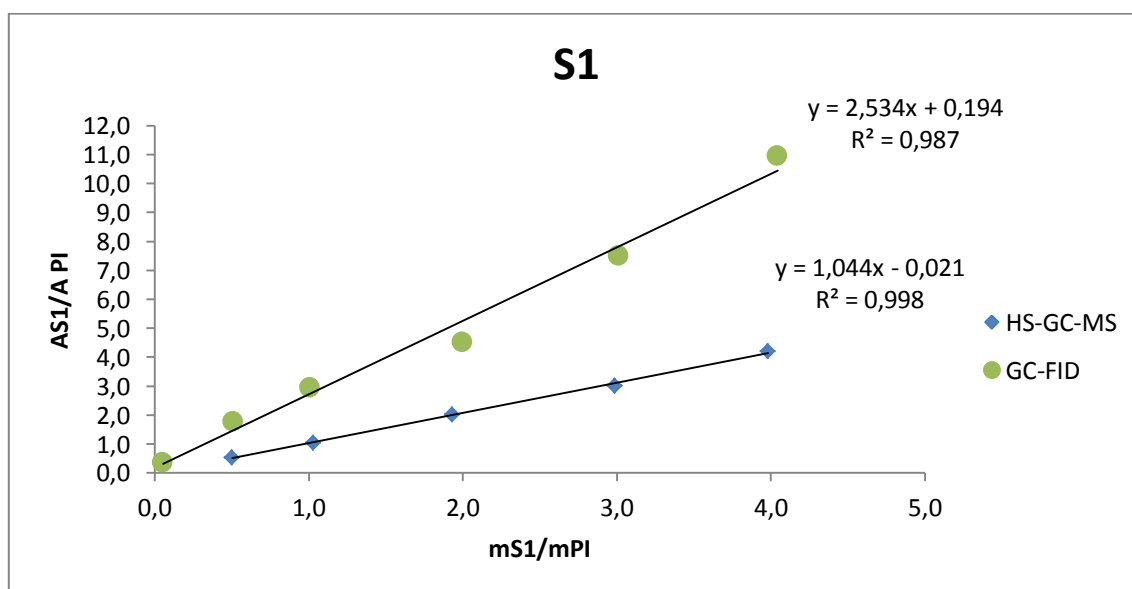


Fig. 15 – Retas de calibração do COV S1 para os métodos de separação GC-FID e HS-GC-MS.



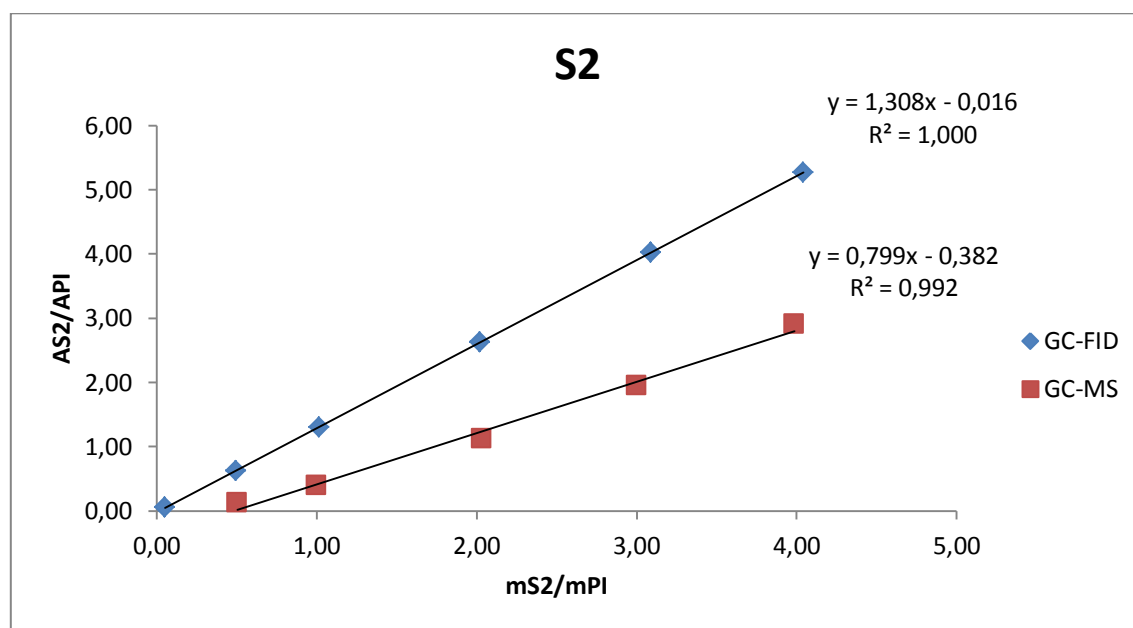


Fig. 16 - Retas de calibração do COSV S2 para os métodos de separação GC-FID e HS-GC-MS.

A equação da reta de calibração que melhor se ajusta aos pontos experimentais por aplicação do critério dos mínimos quadrados, para o componente S1 ensaiado pelo método de separação HS-GC-MS (figura 13) é definida por  $y = 1,04x - 0,021$ , com um coeficiente de correlação linear ( $r$ ) de 0,999. Por sua vez, a correspondente equação da reta de calibração para o componente S2 (figura 14) é expressa por  $y = 0,799x - 0,382$ , com um  $r$  de 0,996. Em ambas as retas, o valor do coeficiente de correlação linear é superior ao valor mínimo aceitável (0,995), logo o ajuste de grau 1 foi aceite para ambas as calibrações.

Para o método de separação cromatográfica GC-FID, o ajuste da reta de calibração do componente S1 (figura 15) apresenta um coeficiente de correlação linear inferior a 0,995. No entanto, a exclusão do ponto correspondente ao padrão de concentração 19,96% (padrão intermédio), o ajuste de grau 1 da calibração analítica passou a ser aceite com a equação da reta de calibração  $y = 2,55x + 0,311$  e um  $r$  de 0,9976 (figura 17). Para o componente S2, a correspondente equação da reta de calibração é expressa por  $y = 1,31x - 0,116$  (figura 16) com um  $r$  de 1,000.

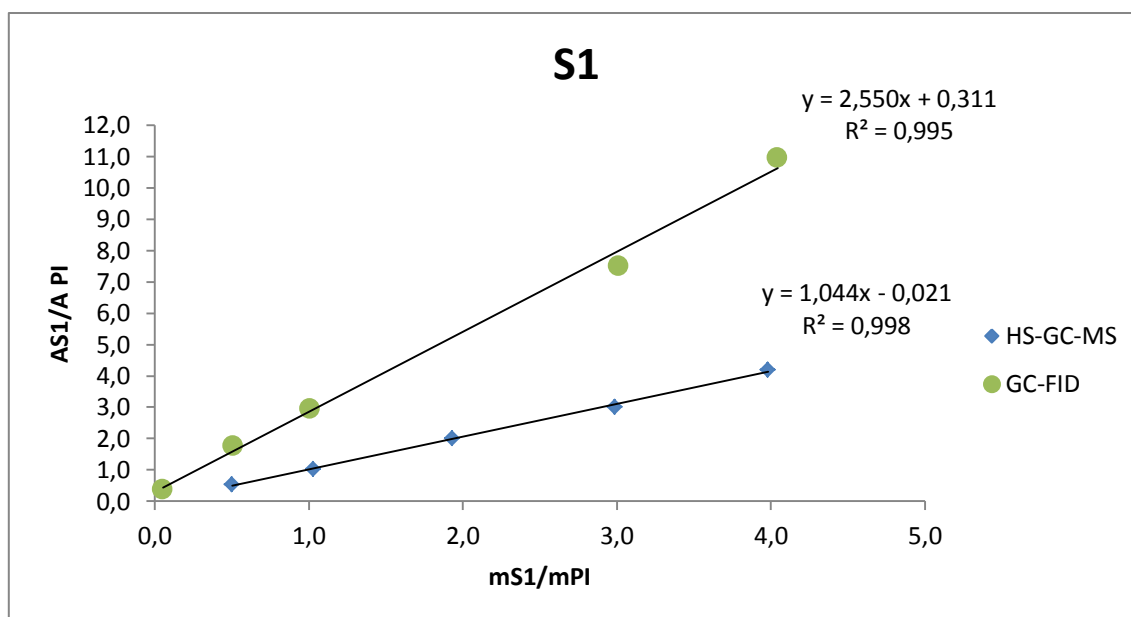


Fig. 17 - Retas de calibração do COV S1 para o método GC-FID (excluindo o padrão correspondente à %m/m de 19,96%) e para o método HS-GC-MS.

Atendendo aos declives das retas de calibração, os fatores de resposta de ambos os componentes para os dois métodos de separação encontram-se sumariados na tabela 16.

Tabela 16 – Fatores de resposta dos componentes S1 e S2 para os métodos de separação GC-FID e HS-GC-MS.

	Fatores de resposta	
	S1	S2
<b>GC-FID</b>	2,6	1,3
<b>HS-GC-MS</b>	1,0	0,80

## 6.2. Determinação quantitativa de COV e COSV em tintas com teor de COV inferior a 15%

Nas figuras 18 e 19 encontram-se representados os cromatogramas da tinta T1 obtidos pelos métodos de separação GC-FID e HS-GC-MS, respetivamente, e onde se observam os picos cromatográficos correspondentes aos COV e COSV presentes na tinta, bem como do padrão interno e do solvente de extração utilizados. Apesar do componente S2 ser eluído antes do marcador (dietiladipato), é considerado um composto orgânico semi-volátil dado que o seu ponto de ebulição é superior a 250°C.

De notar que, no ensaio da tinta T1 pelo método de separação HS-GC-MS, foi necessário proceder à diluição do padrão interno visto que a injeção do PI puro, mesmo em pequenas quantidades, origina uma área de pico muito elevada.

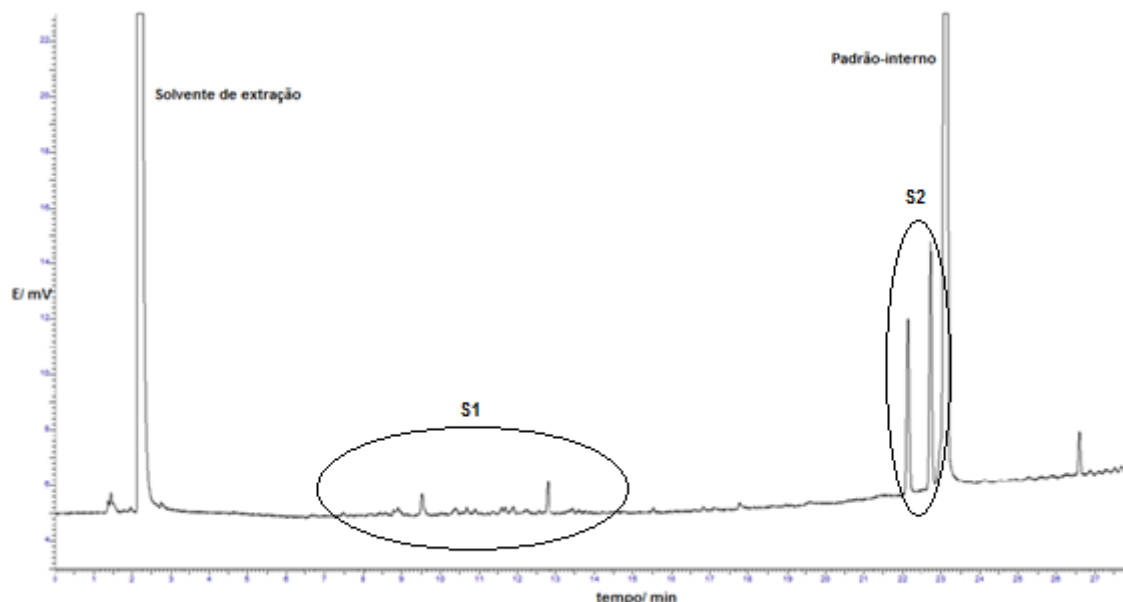


Fig. 18 – Cromatograma típico da tinta T1 ensaiada pelo método de separação GC-FID.

O cromatograma da figura 18 mostra que nem todos os compostos que constituem o componente S1 estão totalmente resolvidos. Todavia, esta limitação não é impeditiva de se proceder à quantificação do componente S1, uma vez que a área que lhe é atribuída é a área total dos picos cromatográficos com tempos de retenção compreendidos entre 7,35 e 15,44 min. Relativamente ao componente S2, que é constituído por uma mistura de dois compostos, os correspondentes picos cromatográficos encontram-se bem resolvidos entre si e entre o padrão interno, embora a área do padrão interno seja muito elevada. Perante esta situação, recomenda-se a o uso de uma menor massa de padrão interno para os ensaios de quantificação pelo método de separação GC-FID, tal como foi feito para o método de separação HS-GC-MS.

O cromatograma obtido no ensaio do método de separação HS-GC-MS (figura 19) revela que um dos compostos do componente S2 foi eluído juntamente com o padrão interno, o que impediu a sua quantificação. De modo a contornar esta situação, dever-se-á alterar o programa de temperatura e/ou aumentar o tempo de ciclo cromatográfico com a finalidade de obter uma melhor resolução dos dois picos

coalescidos. Esta ação corretiva não chegou a ser implementada no decorrer deste estágio.

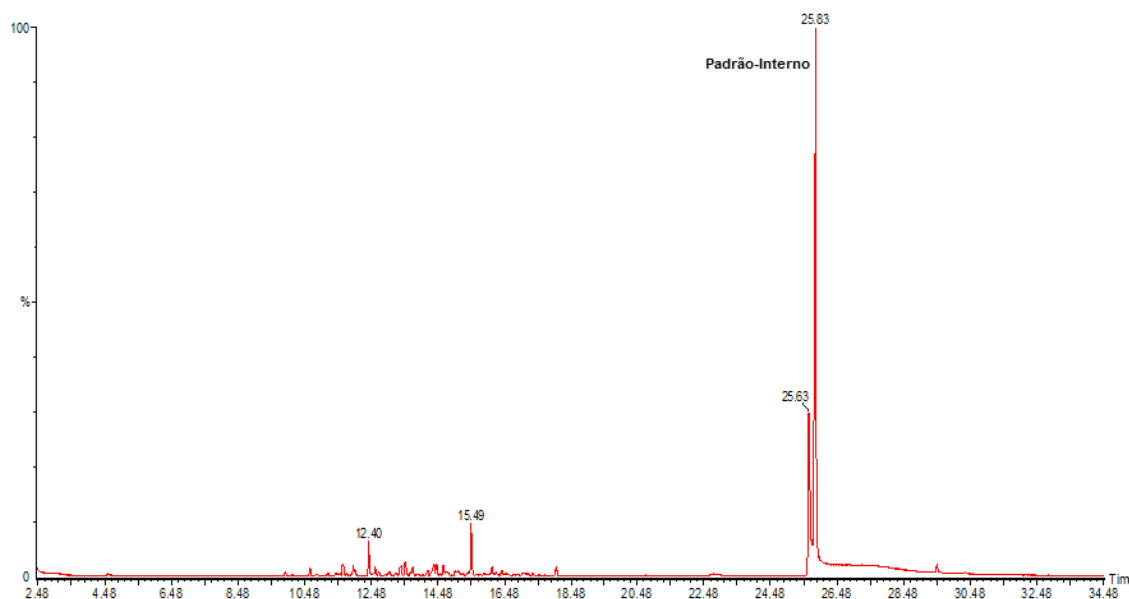


Fig. 19 – Cromatograma (modo TIC) típico da tinta T1 ensaiada pelo método de separação HS-GC-MS.

Por sua vez, o método de separação GC-FID evidenciou uma outra limitação que impediu também a conclusão da quantificação do teor de COV e COSV na tinta T1. Na figura 20 é apresentado um cromatograma do solvente de extração (branco) obtido pelo método de separação GC-FID. Neste cromatograma, que deveria apresentar apenas o pico cromatográfico do solvente, observam-se vários picos, incluindo o pico do padrão interno. Apesar das sucessivas limpezas térmicas efetuadas à coluna capilar, não se conseguiu eliminar os picos interferentes nos cromatogramas de limpeza, em particular o pico remanescente do padrão interno.

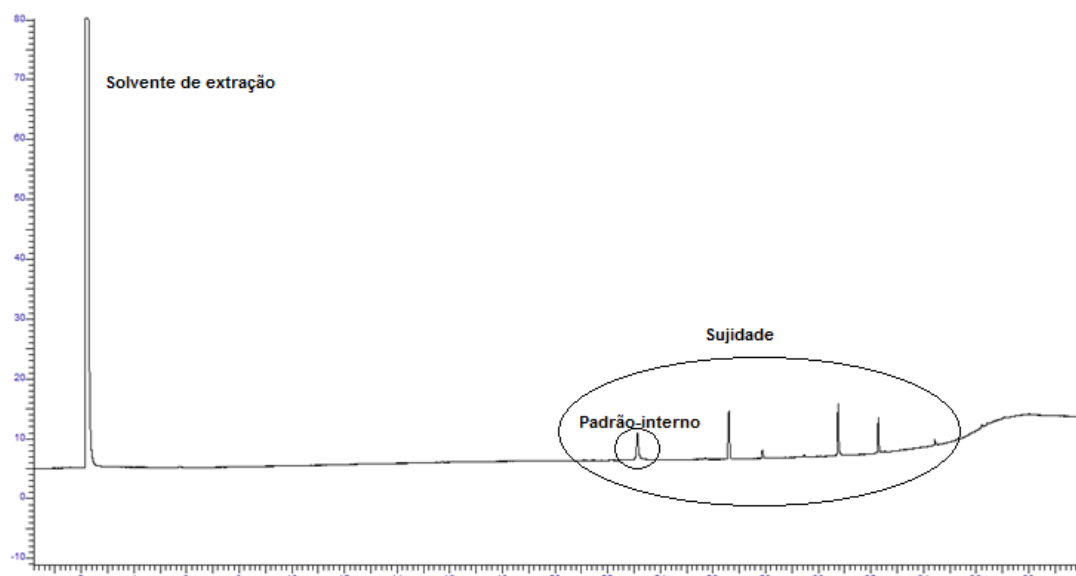


Fig. 20 – Cromatograma do solvente de extração (branco) obtido pelo método de separação GC-FID.

Atendo ao que antecede, não foi possível proceder à quantificação do teor de COV e COSV pelos dois métodos de separação.

### 6.3. Determinação quantitativa de COV e COSV em tintas com teor de COV superior a 15%

Das 3 tintas estudadas com teor de COV superior a 15% (Q1, Q2 e Q3), apenas a tinta Q1 foi quantificada por ambos os métodos de separação. As tintas Q2 e Q3 foram quantificadas apenas pelo método de separação cromatográfica HS-GC-MS. O teor de COV das três tintas foi também quantificado pela norma NP EN ISO 11890-1 (método da diferença).

Nas figuras 21 e 22 encontram-se representados os cromatogramas da tinta Q1 obtidos pelos métodos de separação GC-FID e HS-GC-MS, respetivamente. Nos anexos 1 e 2 estão representados os cromatogramas das tintas Q2 e Q3 ensaiadas pelo método de separação HS-GC-MS.

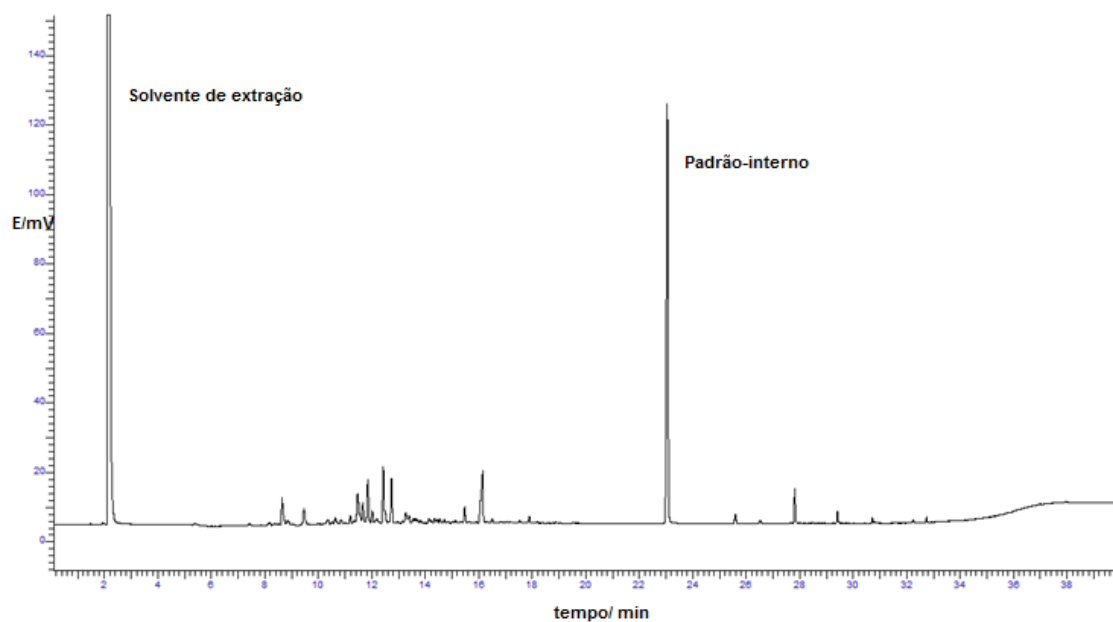


Fig. 21 – Cromatograma típico da tinta Q1 ensaiada pelo método de separação GC-FID.

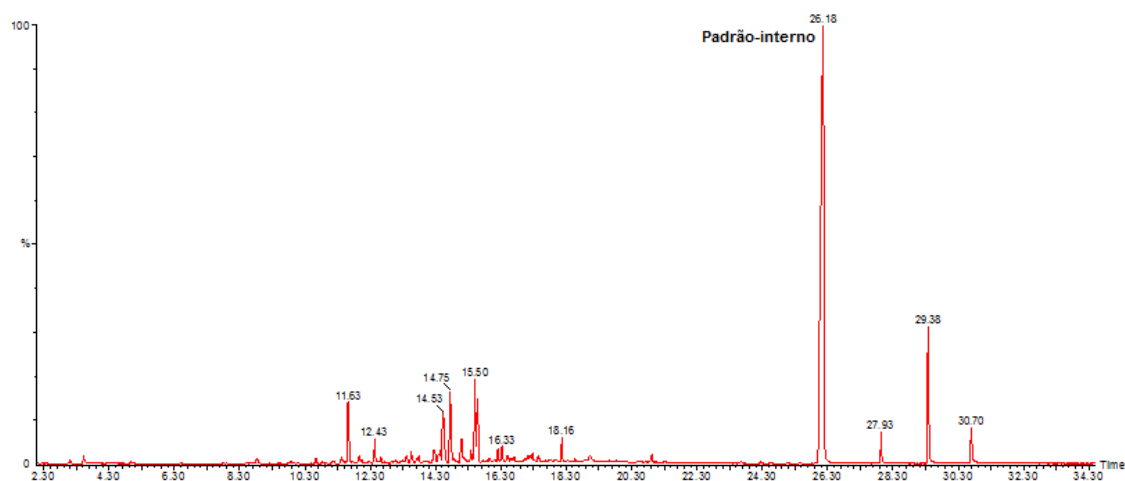


Fig. 22 – Cromatograma (modo TIC) típico da tinta Q1 ensaiada pelo método de separação HS-GC-MS.

Na tabela 17 encontram-se registados os teores de COV e COSV das tintas Q1, Q2 e Q3 obtidos por aplicação do método de separação HS-GC-MS, bem como os respetivos valores esperados e os desvios-padrão da repetibilidade dos ensaios.

Tabela 17 – Teores de COV e COSV esperados e experimentais das tintas Q1, Q2 e Q3 ensaiadas pelo método de separação HS-GC-MS.

<b>Amostras</b>	<b>Q1</b>	<b>Q2</b>	<b>Q3</b>
<b>% COV Experimental</b>	23,74	27,55	32,35
<b>% COV Esperado</b>	22,00	23,09	28,96
<b>Desvio padrão %COV</b>	0,7	4,2	4,8
<b>%COSV Experimental</b>	2,59	0,07	0,03
<b>% COSV Esperado</b>	4,20	0,08	0,02
<b>Desvio padrão %COSV</b>	0,4	0,04	0,01

A partir dos resultados da tabela 17, constata-se que a concordância entre o teor de COV experimental e o esperado é satisfeita apenas para a tinta Q1. Para os teores de COSV, apenas as tintas Q2 e Q3 satisfazem a concordância entre o teor experimental e o esperado. Todavia, os ensaios onde não se observou a concordância entre os valores experimental e o esperado têm em comum um elevado desvio-padrão, o que leva a crer que o afastamento dos valores experimentais aos respetivos valores esperados é causado pela baixa precisão com que os ensaios foram realizados.

Na tabela 18 estão representados os resultados dos teores de COV para as tintas Q1, Q2 e Q3 utilizando a norma NP EN ISO 11890-1 (método da diferença).

Tabela 18 – Método da diferença. Teores experimentais de COV e de matéria-não volátil das tintas Q1, Q2 e Q3 ensaiadas pela norma NP EN ISO 11890-1 (método da diferença).

<b>Parâmetros</b>	<b>Q1</b>	<b>Q2</b>	<b>Q3</b>
<b>%COV experimental</b>	24,6	22,4	26,9
<b>% Matéria não volátil experimental</b>	75,4	77,6	73,1
<b>Desvio padrão %Matéria não volátil</b>	0,26	0,29	0,83

As tintas Q2 e Q3 apresentam teores experimentais de COV próximos dos valores esperados (23,09% e 28,96% respetivamente), mas ambos se aproximam por defeito. Quanto à tinta Q1, o teor experimental de COV afasta-se um pouco mais do respetivo valor esperado (22,00%). Ao contrário do que aconteceu com as tintas Q2 e Q3, a sua aproximação é feita por excesso. A razão para esta diferença de comportamento é atribuída à presença de uma fração de COSV não desprezável na tinta Q1.

Na tabela 19 estão representados os teores de COV e COSV da tinta Q1 para doze ensaios independentes realizados pelo método de separação GC-FID. Em

alguns ensaios foi repetida a injeção da solução amostra e, por isso, contêm mais do que um valor para o teor de COV e COSV (ensaios 1, 5, 8 e 12). A totalidade dos resultados obtidos para os doze ensaios ilustra claramente a falta de consistência dos teores experimentais de COV ao nível da precisão e da exatidão. Relativamente aos teores experimentais de COSV, a falta de consistência não é tão dramática, mas a precisão e a exatidão permanecem aquém do nível desejado.

Tabela 19 – Teores experimentais de COV e COSV para 12 ensaios independentes da tinta Q1, realizados pelo método de separação GC-FID.

Nº de ensaios	Massa de Tinta/ g	Massa de PI/ g	%COV experimental	%COSV experimental
1	2,0159	0,4016	9,07/17,46	3,22/5,37
2	2,0347	0,2725	11,68	2,13
3	2,0206	0,2693	14,23	3,04
4	2,0812	0,3021	24,98	3,81
5	2,0109	0,5058	18,59/15,14	2,63/3,10
6	2,0197	0,5006	15,96	2,51
7	1,0129	0,5249	14,46	3,89
8	2,0068	1,0867	14,43/12,43/14,27	2,61/3,02/2,40
9	1,0076	1,0924	15,82	3,60
10	1,5090	0,5412	17,65	4,24
11	1,5127	0,5364	13,65	3,15
12	1,5222	0,5164	20,62/16,99	3,25/3,41

Perante a inconciliabilidade dos teores experimentais de COV e COSV obtidos pelos dois métodos de ensaio para as 4 tintas ensaiadas, decidiu-se suspender a quantificação das quatro tintas e avaliar alguns dos parâmetros de mérito dos métodos ensaiados.

#### 6.4. Avaliação de alguns parâmetros de mérito

Os diferentes parâmetros de mérito da validação estudados, para os métodos de separação cromatográfica GC-FID e HS-GC-MS, foram a seletividade, o estudo da linearidade, os limiares analíticos e a sensibilidade, embora não tenha sido possível realizar os estudos da homogeneidade de variâncias, precisão e exatidão.



### 6.4.1. Método de separação GC-FID

#### 6.4.1.1. Seletividade

Como já foi referido anteriormente e de acordo com os dados da tabela 20, onde estão representados os fatores de seletividade de picos adjacentes e a respetiva resolução, o método de separação GC-FID é suficientemente seletivo para proporcionar a separação dos componentes S1 e S2, bem como do padrão interno. O fator de seletividade e a resolução são superiores a 1,02 e 1,90, respetivamente, o que garantem a separação adequada de S1, S2 e PI por aplicação do método de separação GC-FID.

Dentro do componente S1, que é constituído por uma mistura de compostos, o método já não é seletivo, pois não consegue separá-los na sua totalidade (figuras 18 e 21). Apesar de se ter considerado que a falta de seletividade do método para separar os compostos constituintes do componente S1 não influenciaria o cálculo da área total atribuída a S1, recomenda-se que este pressuposto seja confirmado experimentalmente, pois pode estar a causar o agravamento da precisão dos ensaios.

Tabela 20 – Parâmetros de caracterização da separação dos componentes S1 e S2 pelo método GC-FID.

Parâmetros	S1	S2
Tempo de retenção ( $t_R$ )/ min	15,44*	22,10/22,63
Tempo de retenção do padrão interno ( $t_R$ PI)/ min		23,01
Tempo morto ( $t_M$ )/ min		2,67
Fator de seletividade ( $\alpha$ )	1,60	1,04/1,02
Fator de retenção ( $k$ )	4,78	7,28/7,48
Resolução ( $R$ )	37,85	4,55/1,90

\*) Tempo de retenção do composto mais retido da mistura de compostos do componente S1

#### 6.4.1.2. Linearidade

Antes de se proceder ao ajuste da reta de calibração é necessário conhecer previamente se o intervalo de trabalho da reta de calibração contém ou não homogeneidade de variância. Este parâmetro de mérito não foi avaliado para os métodos de separação GC-FID e HS-GC-MS, devido a alguns contratempos com os equipamentos e ao elevado consumo de tempo que a sua execução exige. Todavia e

atendendo à lei empírica de Horwitz, não é suposto observar-se a homogeneidade de variância para um intervalo de concentrações compreendido entre 0,5 e 39%.

Apesar do ajuste de grau 1 da calibração analítica ter sido aceite pelo critério do coeficiente de correlação linear, decidiu-se confirmar a linearidade das calibrações pelo método de Mendel. Nas figuras 23 e 24 encontram-se representadas as curvas de calibração ajustadas por um polinómio de grau 2 para os componentes S1 e S2 e na tabela 21 encontram-se registados os parâmetros de avaliação da linearidade com recurso ao método de Mendel.

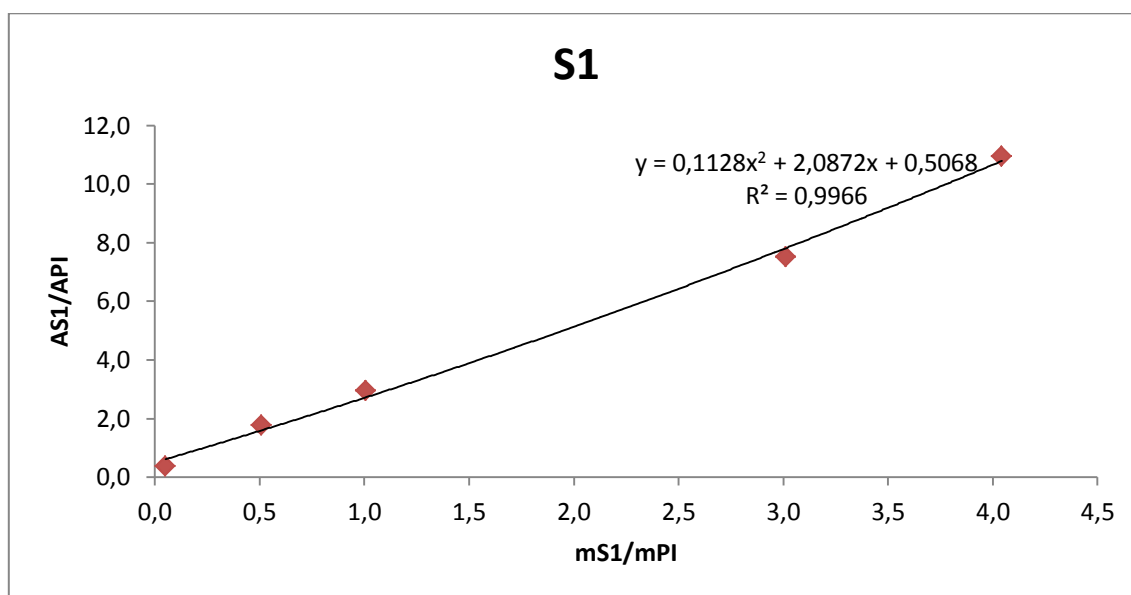


Fig. 23 – Curva de calibração ajustada por um polinómio de grau 2 do componente S1 para o método de separação GC-FID.

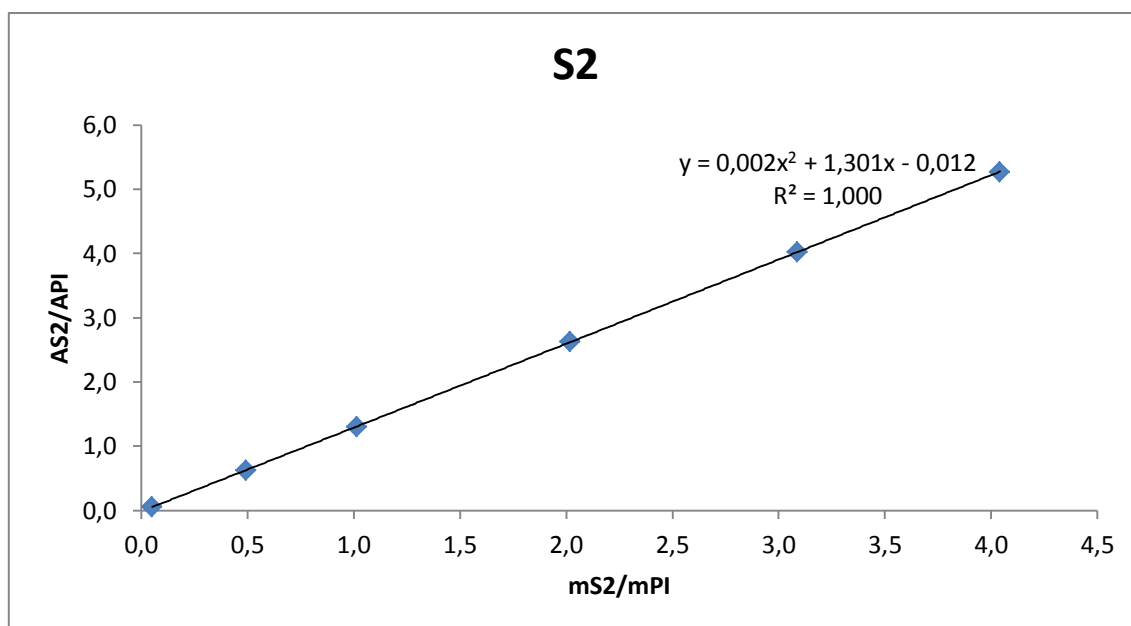


Fig. 24 - Curva de calibração ajustada por um polinómio de grau 2 do componente S2 para o método de separação GC-FID.

Tabela 21 – Parâmetros de avaliação da linearidade das curvas de calibração pelo método de Mendel.

	S1	S2
<b>DS<sup>2</sup></b>	0,0239	7,976 x 10 <sup>-5</sup>
<b>VT</b>	0,137	1,665
<b>F</b>	18,513	10,128
<b>(α;1;n-3)</b>	(0,05;1;2)	(0,05;1;3)

Através da tabela 21 pode-se verificar, que para os dois componentes, o valor de VT é inferior ao valor de F, para um grau de confiança de 95%, podendo assim concluir que, para um nível de significância (α) de 0,05, e um e n-3 graus de liberdade, as funções polinomiais de grau 2 não introduzem melhorias no ajuste dos pontos experimentais, pelo que se aceita que a calibração analítica seja ajustada por uma função de grau 1.

#### 6.4.1.3. Limites analíticos

Na tabela 22 estão representados os limites de deteção e de quantificação dos componentes S1 e S2 referentes ao método de separação GC-FID. Os limites analíticos foram calculados a partir do desvio padrão residual da reta de calibração

( $s_{y/x}$ ) de cada um dos componentes e os resultados obtidos são muito elevados comparativamente com o limite de quantificação estabelecido pela norma ISO CD 11890-2:2018, que é de 0,005%. O LQ calculado para os componentes S1 e S2 é, respetivamente, 276 e 11 vezes superior ao LQ recomendado pela norma. Em face destes resultados, conclui-se que os limites analíticos não têm significado e isso deve-se ao facto do desvio padrão residual ser bastante elevado e não ser uma boa aproximação do desvio padrão da linha de base.

Tabela 22 – Limites de deteção e de quantificação de S1 e S2 referentes ao método de separação GC-FID.

	<b>S1</b>	<b>S2</b>
<b>Declive da reta (b)</b>	2,55	1,31
<b>Desvio padrão residual (<math>s_{y/x}</math>)</b>	0,35	0,0075
<b>Limite de deteção (LD)/ %m/m</b>	0,46	0,019
<b>Limite de quantificação (LQ)/ %m/m</b>	1,38	0,0571

O afastamento do desvio padrão residual do desvio padrão da linha de base pode ser devido ao intervalo de concentrações da reta de calibração estar suficientemente afastado do limite de quantificação e/ou à fraca precisão com que os resultados experimentais são obtidos. Está-se em crer que as duas causas estejam a influenciar os limites de quantificação calculados, com maior incidência no LQ do componente S1.

#### 6.4.1.4. Sensibilidade

Na figura 25 estão representadas as retas de calibração dos componentes S1 e S2 obtidas por aplicação do método de separação GC-FID, sem padrão interno.

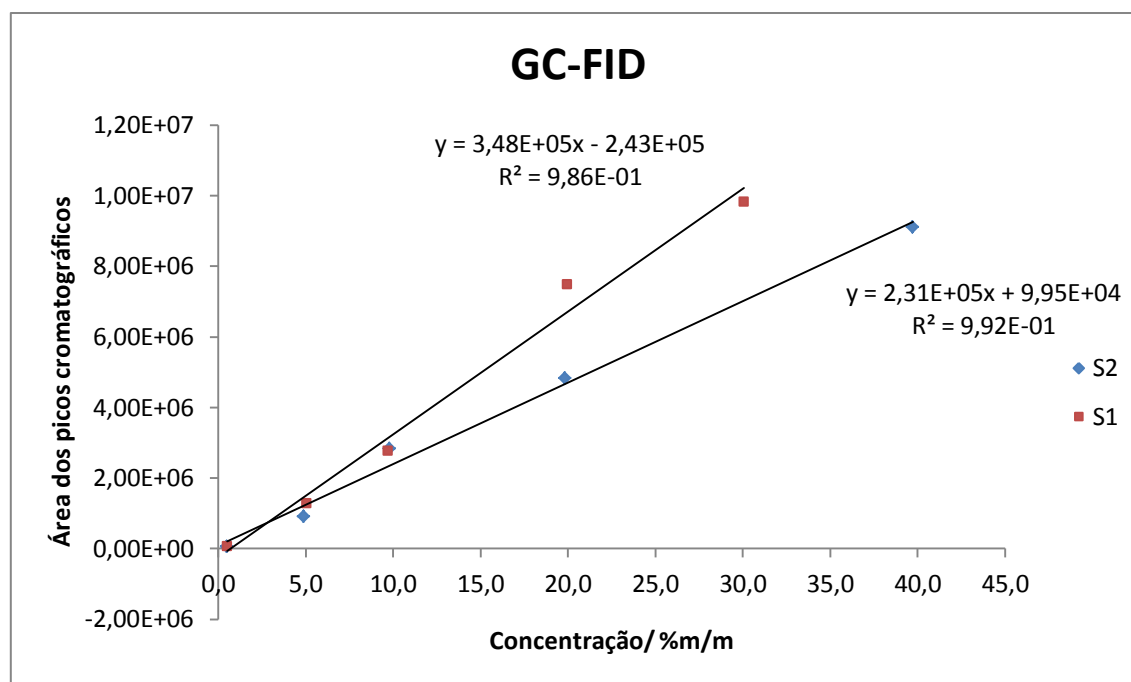


Fig. 25 - Retas de calibração dos componentes S1 e S2, na ausência de padrão interno, para o método de separação GC-FID.

Como se pode constatar, a reta de calibração referente ao componente S1 não satisfaz o critério da linearidade baseado no coeficiente de correlação linear, pelo que não pode ser considerada na avaliação da sensibilidade.

Na tabela 23 encontra-se registada a sensibilidade do método analítico, para os padrões da concentração mais baixa (0,5%) e mais elevada (20%) do componente S2, bem como o desvio padrão das respetivas concentrações.

Tabela 23 – Sensibilidade do método de separação GC-FID para a quantificação do componente S2

	<b>S2</b>	
<b>Nível de Concentração/ %m/m</b>	0,5	20
<b>Desvio padrão da concentração</b>	0,920	2,26
<b>Sensibilidade analítica</b>	1,09	0,442

Como seria de esperar, o método de separação é mais sensível para o nível de concentração mais baixo do componente S2. Porém, o desvio padrão associado à estimativa da concentração do componente S2 é muito elevado (0,92% para a concentração de 0,5%), o que torna o método de separação GC-FID muito pouco sensível.

## **6.4.2. Método de separação HS-GC-MS**

### **6.4.2.1. Seletividade**

De acordo com o referido na secção 6.2, o método de separação HS-GC-MS quando aplicado à tinta T1 não exhibe seletividade para proceder à separação total dos picos do componente S2 e do padrão interno, pelo facto do pico mais retido do componente S2 coalescer com o pico do padrão interno.

Todavia, a falta de seletividade do método deixa de ser observada quando é aplicado às tintas Q1, Q2 e Q3, pois o componente S2 não faz parte da composição daquelas tintas. Atendendo aos cromatogramas representados nas figuras 22 e dos anexos 1 e 2, pode-se afirmar que o método de separação HS-GC-MS é seletivo para o ensaio das tintas “Q” por ter a capacidade de promover a separação total dos picos cromatográficos referentes aos componentes dessas tintas, permitindo a quantificação dos teores de COV e COSV.

### **6.4.2.2. Linearidade**

Nas figuras 26 e 27 encontram-se representadas as curvas de calibração ajustadas por um polinómio de grau 2 para os componentes S1 e S2 quando as respetivas soluções padrão são ensaiadas pelo método de separação HS-GC-MS. Na tabela 24 encontram-se registados os parâmetros de avaliação da linearidade pelo método de Mendel.

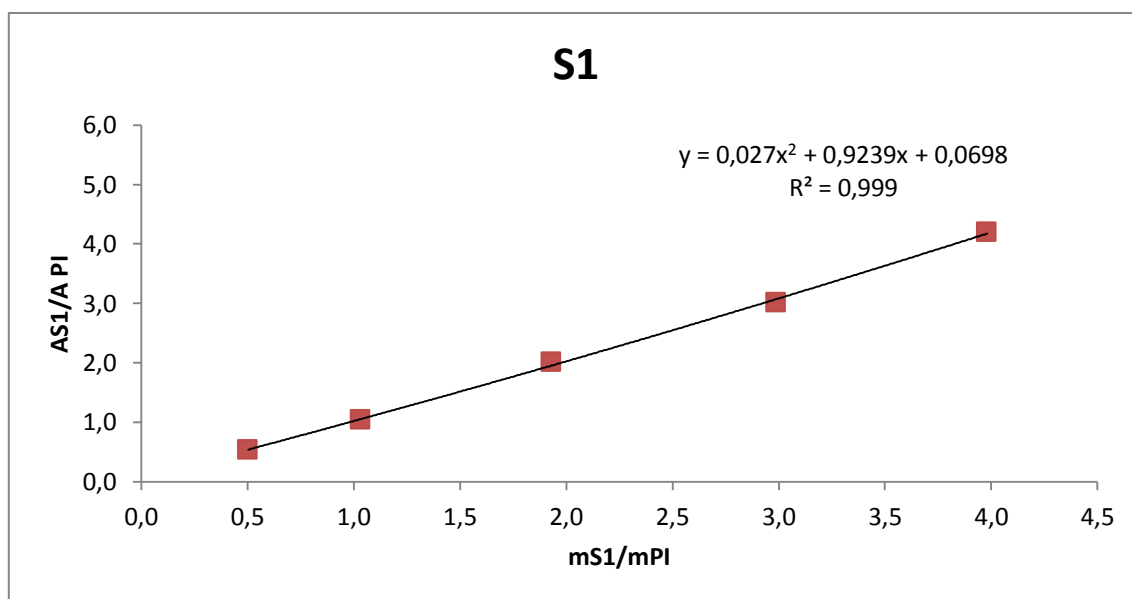


Fig. 26 – Curva de calibração ajustada por um polinómio de grau 2 do componente S1 para o método de separação HS-GC-MS.

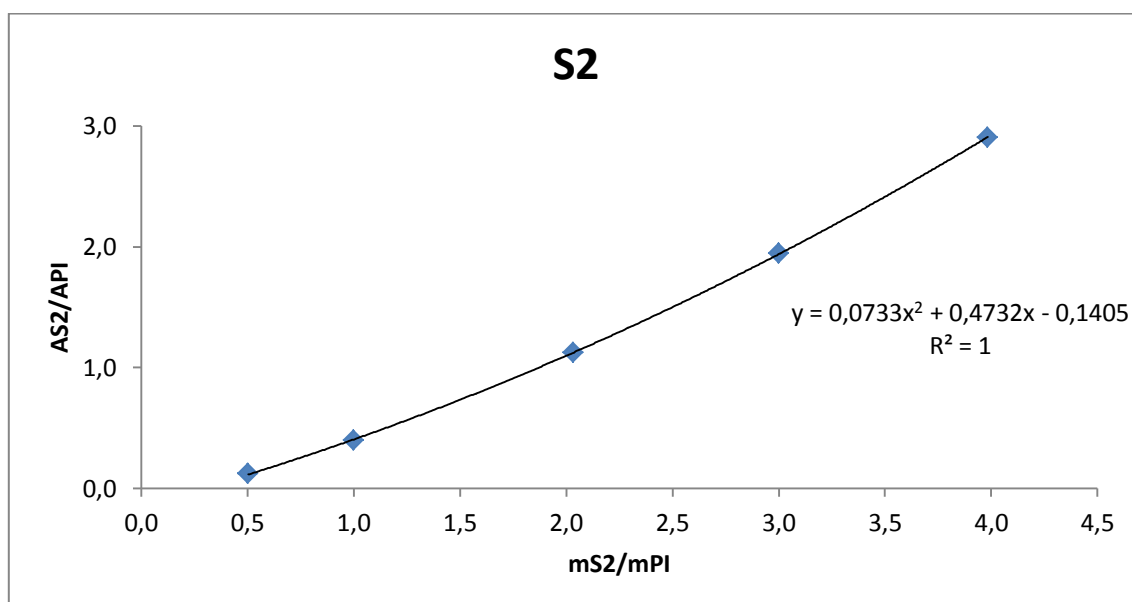


Fig. 27 - Curva de calibração ajustada por um polinómio de grau 2 do componente S2 para o método de separação HS-GC-MS.

Tabela 24 - Parâmetros de avaliação da linearidade das curvas de calibração pelo método de Mendel.

	<b>S1</b>	<b>S2</b>
<b>DS<sup>2</sup></b>	0,00183	$7,976 \times 10^{-5}$
<b>VT</b>	0,436	414,92
<b>F</b>		18,513
<b>(<math>\alpha</math>;1;n-3)</b>		(0,05;1;2)

A partir dos dados da tabela 24 pode-se observar que para o componente S1 o valor de VT é inferior ao valor de F para um grau de confiança de 95%, ou seja, para

um nível de significância  $\alpha$  de 0,05 e um e n-3 graus de liberdade, a função polinomial de grau 2 não introduz melhorias no ajuste dos pontos experimentais, logo o ajuste da calibração analítica é de grau 1. No entanto, atendendo ao valor de VT calculado para o componente S2 ser superior ao valor de F para o mesmo grau de confiança e graus de liberdade, conclui-se que o ajuste da calibração analítica é de grau superior a 1. A causa do desvio do grau do ajuste linear está certamente relacionada com o grau de sobreposição de um dos picos do componente S2 com o pico do padrão interno.

#### 6.4.2.3. Limites analíticos

Na tabela 25 estão representados os limites de deteção e quantificação do componente S1 para o método de separação HS-GC-MS. Os limites analíticos do componente S2 não foram calculados, uma vez que o algoritmo usado prevê que a calibração analítica seja ajustada por uma reta. Tal como se procedeu para o método de separação GC-FID, o cálculo dos limites analíticos foi obtido à custa do desvio padrão residual da reta de calibração.

Uma vez mais, o LQ do componente S1 é muito elevado. É aproximadamente 130 vezes superior ao valor recomendado pela norma ISO CD 11890-2:2018. Pelas mesmas razões anteriormente descritas para o método de separação GC-FID, conclui-se que o LQ calculado para o componente S1 não tem significado.

Tabela 25 - Limites de deteção e de quantificação de S1 para o método de separação HS-GC-MS.

	<b>S1</b>
<b>Declive da reta (b)</b>	1,04
<b>Desvio padrão residual (<math>s_{y/x}</math>)</b>	0,067
<b>Limite de deteção (LD)/ %m/m</b>	0,21
<b>Limite de quantificação (LQ)/ %m/m</b>	0,649

#### 6.4.2.4. Sensibilidade

Na figura 28 está representada a reta de calibração do componente S1 obtida por aplicação do método de separação HS-GC-MS, sem padrão interno.



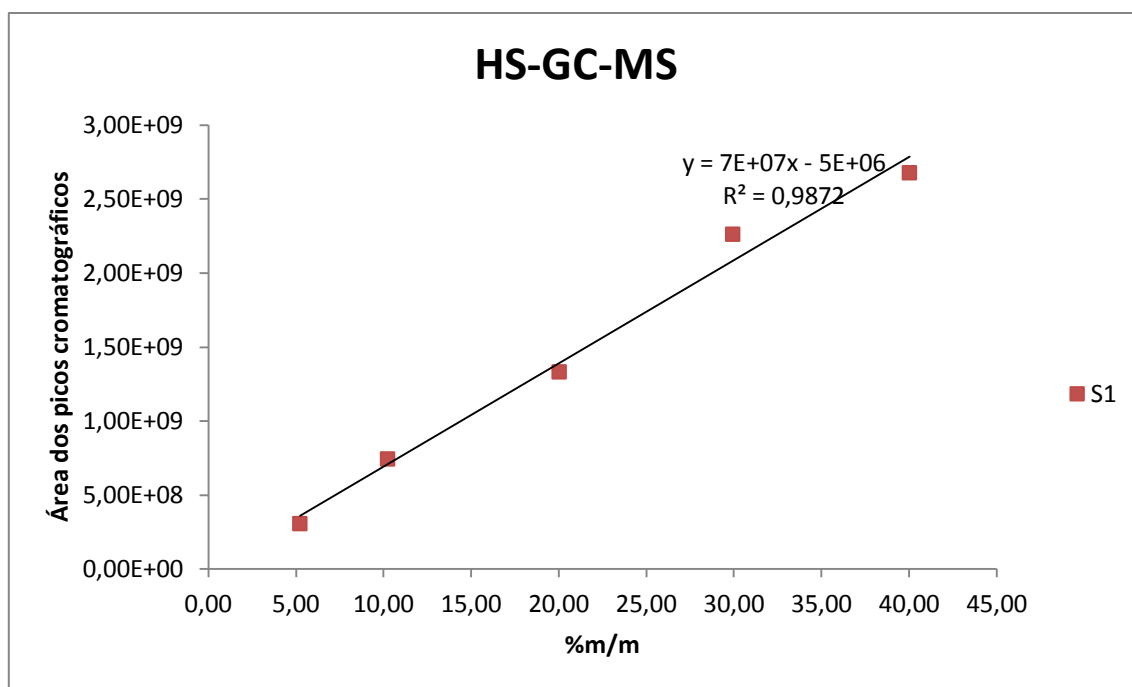


Fig. 28 – Reta de calibração do componente S1, na ausência de padrão interno, para o método de separação HS-GC-MS.

Na tabela 26 encontra-se registada a sensibilidade do método analítico para os padrões da concentração mais baixa (5%) e mais elevada (40%) do componente S1, bem como o desvio padrão das respetivas concentrações.

Tabela 26 – Valores do desvio padrão e da sensibilidade do método de quantificação do componente S1 para o método de separação HS-GC-MS.

	S1	
Nível de Concentração/ %m/m	5,23	40,0
Desvio padrão da concentração	1,15	0,33
Sensibilidade analítica	0,87	3,1

Contrariamente ao que seria de esperar, o método de separação é mais sensível para o nível de concentração mais elevado do componente S1. Esta conclusão não pode ser aceite por contrariar a lei de Horwitz.

# **Capítulo 7**

## **Considerações finais**

## 7. Considerações finais

Das 4 amostras de tintas ensaiadas e para as quais foi feita a quantificação dos teores de COV e COSV, 3 possuem um teor de COV superior a 15% e 1 inferior a 15%.

Devido à falta de consistência de alguns dos resultados da quantificação obtidos foram avaliados experimentalmente alguns parâmetros de mérito do método analítico, tais como seletividade, linearidade, limites analíticos e sensibilidade.

Quanto ao estudo da seletividade das tintas ensaiadas, por aplicação do método de separação GC-FID, os fatores de seletividade dos picos adjacentes e a respetiva resolução garantiram a separação adequada dos componentes S1, S2 e PI, tornando-o um método de separação suficientemente seletivo, embora dentro do componente S1 esta situação não se verifique por se tratar de uma mistura de compostos sendo que o método não foi capaz de separá-los na totalidade. Apesar dessa situação, o cálculo da área total do componente S1 não foi influenciado. Para o método de separação HS-GC-MS, este parâmetro de mérito não se observou para a tinta T1 devido a coalescência do pico do componente S2 e do PI, embora para as tintas Q esta situação não se verificou devido à ausência do componente S2 nas suas formulações, promovendo a separação total dos picos cromatográficos referentes aos componentes dessas tintas.

Apesar do ajuste de grau 1 da calibração analítica ter sido aceite pelo critério do coeficiente de correlação linear para os dois métodos de separação, decidiu-se confirmar a linearidade das calibrações pelo método de Mendel. Quanto ao método de separação GC-FID conclui-se que exibe um comportamento linear adequadamente ajustado por uma função linear de grau 1. Para o método HS-GC-MS, o mesmo se verificou para o composto S1, embora para o composto S2, o teste de variância previu que a distribuição dos pontos experimentais é ajustada por uma função de grau superior a 1, estando esta causa relacionada com a sobreposição de um dos picos do componente S2 com o pico do padrão interno.

Quanto aos limites analíticos, para os dois métodos de separação, conclui-se que, devido aos valores elevados do LQ, comparativamente com o valor recomendado na norma ISO CD 11890-2:2018, estes valores não têm significado.

No que diz respeito à sensibilidade, conclui-se que o método de separação GC-FID é muito pouco sensível devido ao desvio padrão associado à estimativa da concentração do componente S2 ser muito elevado, apesar de ser mais sensível para o nível de concentração mais baixa deste componente. Quanto ao método de separação HS-GC-MS conclui-se que este método de separação é mais sensível para o nível de concentração mais elevado do componente S1 embora esta conclusão não possa ser aceite por contrariar a lei de Horwitz.

Em conclusão e de acordo com os resultados obtidos, pode-se afirmar que este estudo não foi conclusivo devido à não obtenção de resultados com a qualidade necessária. Por esta razão, no futuro, este estudo terá de ser executado novamente de modo a obter resultados com melhor precisão e exatidão.

## Referências Bibliográficas

- [1] "Guia para a redução de COV nas tintas decorativas", CEPE Technical Committee Decorative Paints, 2004
- [2] Diretiva 2004/42/CE, Jornal Oficial da União Europeia, 30 de Abril de 2004.
- [3] ISO CD 11890-2:2018 (E): Paints and varnishes - Determination of volatile organic compound (VOC) and semi-volatile organic compound (SVOC) content — Part 2: Gas-chromatographic method, International organization for Standardization, 2018.
- [4] NP EN ISO 11890-1: Tintas e vernizes- Determinação do teor de compostos orgânicos voláteis (COV) parte 1: Método da diferença (ISO 11890:1:2007), Instituto Português da Qualidade, 2009.
- [5] American Coatings Association, *What does 'VOCs' in paint mean?*. Disponível em: <https://www.paint.org/what-does-vocs-in-paint-mean>, acedido em 27 Novembro 2018.
- [6] Consumer Reports, *What are VOCs in paint, and is more or less of them better?*. Disponível em: <https://www.consumerreports.org/cro/news/2008/04/what-are-vocs-in-paint-and-is-more-or-less-of-them-better/index.htm>, acedido em 27 Novembro 2018.
- [7] M. Lallanilla, *Should I Avoid VOC-Containing Paint?*. Disponível em: <https://www.thespruce.com/lets-talk-about-voc-containing-paint-1708635>, acedido em 30 Novembro 2018.
- [8] Diretiva nº1999/13/CE, Jornal Oficial das Comunidade Europeias, nº L85/19, 29 de Março de 1999.
- [9] CIN Corporativo. Disponível em: [https://www.cin.com/pt/corporativo/cin/quem-somos\\_9.html](https://www.cin.com/pt/corporativo/cin/quem-somos_9.html), acedido em 27 Novembro 2018.
- [10] Norma ISO 4618:2014 (E/F) - Paints and varnishes - Terms and definitions, 2014.

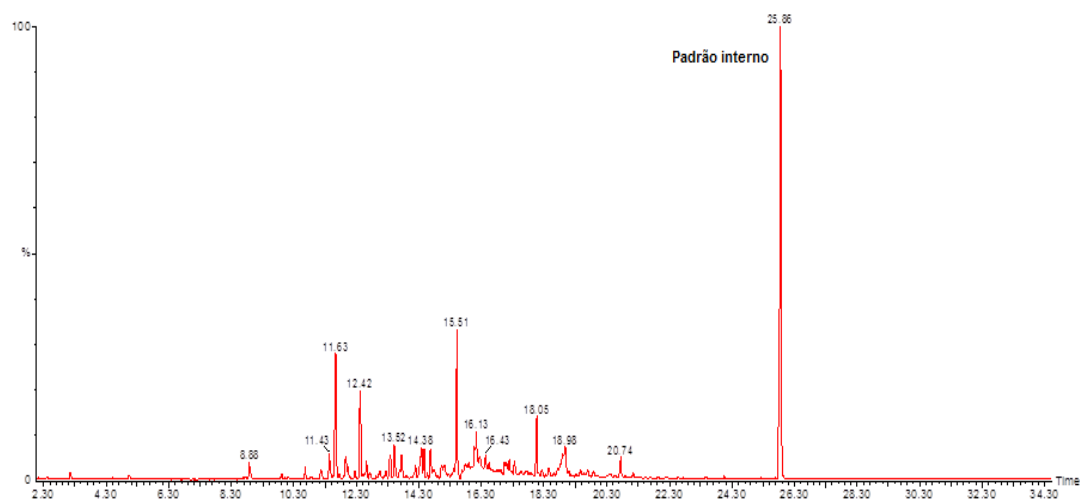
- [11] Nogueira, J. L. (2008), *Noções Básicas de Tintas e Vernizes*, Porto: ARCP - Associação Rede Competências em Polímeros.
- [12] CIN - Corporação Industrial do Norte (2016), *Manual de Indústria*, 4-21.
- [13] Decreto-Lei n.º 181/2006, Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, 6 de Setembro de 2006.
- [14] Harold McNair and James Miller, "Basic Gas Chromatography" (1997), Wiley, ISBN 0-471-17261-8.
- [15] C.K.Laird e I.Verhappen (2010), *Instrumentation Reference Book*, 4<sup>th</sup> edition, 401-428.
- [16] GL Sciences, *Sample introduction in capillary gas chromatography*, 1-2.
- [17] Sigma Aldrich, *How to Choose a Capillary GC Column*. Disponível em : <https://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/gas-chromatography/column-selection.html>, acedido em 21 de Agosto de 2019
- [18] The Linde Group, *Flame ionisation detector. Gas chromatography with HiQ® specialty gases*. Disponível em: [http://hiq.linde-gas.com/en/images/Application%20note\\_Flame%20Ionisation%20Detector\\_tcm899-92468.pdf](http://hiq.linde-gas.com/en/images/Application%20note_Flame%20Ionisation%20Detector_tcm899-92468.pdf), acedido em 21 Julho 2019.
- [19] Thermo Fisher Scientific, *Mass Spectrometry Learning Center*. Disponível em: <https://www.thermofisher.com/pt/en/home/industrial/mass-spectrometry/mass-spectrometry-learning-center.html>, acedido em 30 Julho 2019.
- [20] The Linde Group, *Mass Spectrometry (MS)*. Disponível em: [http://hiq.linde-gas.com/en/analytical\\_methods/gas\\_chromatography/mass\\_spectrometry.html](http://hiq.linde-gas.com/en/analytical_methods/gas_chromatography/mass_spectrometry.html), acedido em 31 Julho 2019.
- [21] Chemicool Dictionary, "Definition of Quadrupole Mass Spectrometry", [https://www.chemicool.com/definition/quadrupole\\_mass\\_spectrometry.html](https://www.chemicool.com/definition/quadrupole_mass_spectrometry.html), acedido em 2 Agosto 2019.
- [22] B. Kolb e L. S. Ettre, *Static Headspace-Gas Chromatography: Theory and Practice*, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley & Sons, Inc., 2006.

- [23] M. J. Sithersingh e N. H. Snow (2012), "Chapter 9 Headspace-Gas Chromatography," em *Gas Chromatography*, 221-233.
- [24] Guia Relacre 13 - Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química, Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal (RELACRE), Fevereiro de 2000, pp. 6-30.
- [25] J. V. Hinshaw, *Basic GC Measurements and Calculations*, 2001.
- [26] IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, 2<sup>nd</sup> edition, 1997.
- [27] Chromacademy, "The Teory of HPLC Chromatographic Parameters". Disponível em :  
[https://www.chromacademy.com/lms/sco2/Theory\\_Of\\_HPLC\\_Chromatographic\\_Parameters.pdf](https://www.chromacademy.com/lms/sco2/Theory_Of_HPLC_Chromatographic_Parameters.pdf), acedido em 30 de Agosto de 2019.

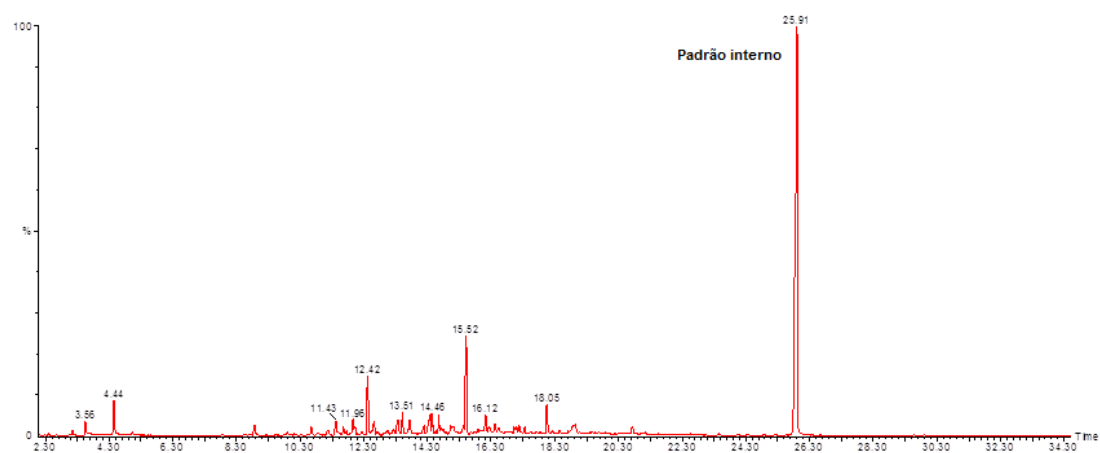
# **Anexos**



## Anexos



Anexo 1 – Método HS-GC-MS. Cromatograma da tinta Q2 obtido em modo TIC



Anexo 2 - Método HS-GC-MS. Cromatograma da tinta Q3 obtido em modo TIC